

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-154279

(43)Date of publication of application : 28.05.2002

---

(51)Int.Cl.

B41N 1/14  
G03F 7/00  
G03F 7/004  
G03F 7/032  
G03F 7/11

---

(21)Application number : 2000-352908

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 20.11.2000

(72)Inventor : HOSHI SATOSHI

KAWAMURA KOICHI

YAMAZAKI SUMIAKI

---

### (54) ORIGINAL PLATE FOR LITHOGRAPHIC PRINTING

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat mode-type original plate for lithographic printing with such advantages that on original plate can be easily made up without the necessity to perform a development process and also can be made up by directly mounting the original plate on a printing machine and is almost free from print scumming on a printed surface and shows excellent resistance to plate wear with the high coating film strength of an image recording layer.

SOLUTION: This original plate for lithographic printing has an image recording layer composed substantially of a hydrophobic precursor particles, formed on a support, the hydrophobic precursor being a polymer fine particle having a hydrophilic graft chain on the surface, and enables an image to be formed preferably by light emission in the heat mode.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the negative for lithography which was excellent in print durability with development needlessness. In more detail, it can engrave by the image recording in heat mode, and the image recording by the scan exposure based on a digital signal is also possible, and a printing machine is equipped without moreover developing negatives, and it is related with platemaking and the negative for lithography which can be printed.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, the lithography version consists of the oleophilic image section which receives ink in a printing process, and the non-image section of the hydrophilic property which receives dampening water. As such a negative for the lithography versions, the PS plate which prepared the oleophilic photopolymer layer on the hydrophilic base material is widely used from the former.

[0003] In connection with the digitization technique which uses a computer, and accumulates [ processes it and ] and outputs image information electronically on the other hand having spread widely, the new image output method corresponding to such a digitization technique is used increasingly variously. The image information digitized by radiant ray of high astringency like a laser beam one of them is supported, scan exposure of the negative is carried out with this light, and the computer to plate technique of manufacturing the direct printing version through a lith film attracts attention. Therefore, it has been an important technical problem to obtain the negative for the printing versions which was adapted for this purpose.

[0004] Since the thing of high power can obtain cheaply by solid state laser, such as semiconductor laser and an YAG laser, recently, promising \*\* of the platemaking approach of using such laser which is easy to build into a digitization technique as an image recording means by scan exposure, and manufacturing the printing version is carried out. Although imagewise exposure of a low - inside illuminance is given to a photosensitive negative and physical-properties change of the image of the Hara plate surface by photochemical reaction is performing image recording by the platemaking approach of the conventional method By the approach using the exposure of a high-power consistency using high power laser Carry out concentration irradiation of a lot of light energy between the exposure times momentary to an exposure field, transform light energy into heat energy efficiently, thermal changes, such as a chemical change, a phase change, and a gestalt, change of structure, are made to cause with the heat, and the change is used for image recording. That is, image recording is recorded by the reaction by heat energy although image information is inputted by light energies, such as laser light. Usually, the recording method using generation of heat by such high-power consistency exposure is calling it light-and-heat conversion to change heat mode record, a call, and light energy into heat energy.

[0005] The image which did not expose the big advantage of the platemaking approach using a heat mode record means with the light of usual illuminance level like indoor lighting, and was recorded by high illuminance exposure has fixing in it not being indispensable. That is, if a heat mode sensitized material is used for image recording, before exposure, it is safe to indoor light, and fixing of an image is

not indispensable after exposure. Therefore, if heat mode record is used, it is also expected that it becomes possible to obtain the negative for the lithography versions which is easy to develop also to a computer toeplate method.

[0006] As one of the desirable manufacturing methods of the lithography version based on heat mode record, a hydrophobic image recording layer is prepared on the substrate of a hydrophilic property, heat mode exposure is carried out, the solubility and the dispersibility of a hydrophobic layer are changed to the shape of an image, and the approach a wet developing removes the non-image section if needed is proposed. For example, the method of obtaining the printing version is indicated by JP,46-27919,B by carrying out heat mode record of the negative which prepared the recording layer containing a saccharide, melamine formaldehyde resin, etc. whose solubility improves with heat on the hydrophilic base material. This indication technique was begun, generally, since thermosensitive was not enough, to heat mode scan exposure, sensibility was inadequate, therefore the discrimination of the hydrophobicity/hydrophilic property of the exposure section and the non-irradiating section, i.e., epicritic, was small, and, as for the simple platemaking technique of the heat mode record currently indicated conventionally, they had become constraint of practicality.

[0007] As a means of the solution, the method (called ablation) of carrying out heat scattering and removing the image layer of the exposure section is also indicated by the operation of heat by the exposure of the laser light of high power at WO 98/No. 40212, WO 98/No. 34796, JP,6-199064,A, etc. Although epicritic [ of the exposure field and the non-irradiating field where, as for this approach, heat scattering was performed that it is sure and completely ] is large The dirt of the equipment by debris and the dirt of a printing side spoil operation of equipment and printing quality upwards, and Since epicritic [ original ] will not be demonstrated but printing quality will be reduced if the heat of exposure light does not often attain to the deep part of an image recording layer, but there is a phenomenon of the residual membrane which remains without the image layer pars basilaris ossis occipitalis near a base material dispersing and there is a residual membrane, the cure is desired.

[0008] As a technique of avoiding this fault, without being based on ablation, even if it is the image formation by the optical exposure in heat mode As the simple platemaking approach of using change by the heat of a surface hydrophilic property and a hydrophobic degree, i.e., a polar change For example, thermoplastic polymers, such as a hydrophobic wax and polymeric latex, are added in a hydrophilic layer. The approach of making carry out phase separation to a front face with heat, and carrying out hydrophobing is proposed in JP,44-22957,B, JP,58-199153,A, US No. 3,168,864, WO 99/No. 4974 official report, etc., and the one direction of an epicritic improvement means is suggested. The negative for lithography which prepared the sensitization layer which distributed the particle of a thermoplastic hydrophobic polymer in the hydrophilic binder polymer on the hydrophilic base material is indicated by Japanese JP,2938397,B. It is indicated by this official report that it attaches on a printing machine cylinder and on-board development can be carried out in dampening water and ink after it performs infrared laser exposure to this negative for lithography, and it makes the particle of a thermoplastic hydrophobic polymer coalesce with heat and it carries out image formation. Moreover, after making a thermoplastic particle coalesce also in JP,9-127683,A and WO No. 10186 [ 99 to ] official report with heat, producing the printing version by development on board is indicated. However, an improvement is desired that these indication techniques run short of epicritic, that thermal melting solution sensibility is not high enough, by a hydrophilic property being further insufficient and being anxious about printing dirt, etc.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Epicritic [ of the image section and the non-image section / sufficient ] is a fundamental essential property linking directly to improvement in printing quality, such as printing dirt and impression nature, and both sides of print durability, therefore the platemaking approach and the division which combine and have epicritic and the simplicity of a platemaking activity, and epicritic are high, sensibility is enough, and a development is unnecessary, and it can engrave in heat mode, and development of the approach of excelling in the print durability and the impression nature at the time of printing is desired.

[0010] this invention persons proposed the image formation approach using the polarity of an exposure field changing, when the optical exposure of HITOMO-DO was performed in the layer which contains the particle (hydrophobic precursor) which discovers hydrophobicity according to an operation of heat as a means which responds to the above-mentioned request (application for patent 2000-6970).

Although it is the approach of the defect of the aforementioned approach of recording by ablation having canceled this approach, and having reconciled the simplicity of platemaking, and epicritic [ of an image / non-image ], since epicritic is an important quality characteristic covering each field of printing properties, such as printing dirt, print durability, and impression nature, the further improvement is desired with the simplicity of a platemaking process.

[0011] The purpose of this invention is aiming at much more improvement in the engine performance of the above-mentioned platemaking method in the heat mode which raised simplicity and epicritic using the hydrophobicity-ized precursor. That is, the purpose of this invention is possible also for being able to engrave simply, equipping a printing machine directly and engraving, has on-board development nature good moreover without needing a development, and it is to offer the negative for lithography of a heat mode type with which much more improvement was achieved in the printing dirt and print durability on a printing side.

[0012]

[Means for Solving the Problem] this invention persons are the precursor particles in the image recording layer of the hydrophilic property which contains a hydrophobicity-ized precursor to the above-mentioned technical problem. A distributed stabilization means with a binder is examined wholeheartedly, while performing a kind of qualification to a precursor particle front face and finding out effectiveness remarkable in remarkable hydrophobicity-izing of an exposure field, various retrieval is performed about the dirt prevention means of the non-irradiating section, and it came to complete this invention. That is, this invention is as follows.

[0013] 1. Negative for lithography with which this hydrophobicity-ized precursor is characterized by being polymer particle which has hydrophilic graft chain on front face by image recording layer of hydrophilic property which turns into hydrophobicity with heat formed on base material consisting of hydrophobicity-ized precursor substantially.

[0014] 2. Negative for lithography given in the above 1 characterized by containing light-and-heat conversion agent in at least one of image recording layer and the adjacent layers.

[0015] 3. The above 1 characterized by containing light-and-heat conversion agent in hydrophobic precursor, or negative for lithography given in 2.

[0016] The hydrophobicity-ized precursor has pointed out the particle distribution object which hydrophobicity-izes near by the thermal melting solution, the thermal runaway, heat bridge formation, a pyrolysis, etc. in an operation of heat. The features of the negative for lithography of this invention are in a hydrophobicity-ized precursor. The features of the hydrophobicity-ized precursor concerning this invention are possible [ paint film formation ], even if there is no binder, and excellent [ that it is the polymer particle of the thermoplasticity and heat cross-linking which have the hydrophilic graft chain on the front face or thermal reaction nature, and / the on-board development nature of the non-image section ], and these descriptions have discovered the effectiveness of this invention so that it may state below.

[0017] A hydrophilic graft chain is a graft radical by which the end of a hydrophilic polymer chain is combined with the polymer particle (hydrophobicity-ized precursor) front face, and hydrophobicity-ized precursor particles are interacting firmly with this graft chain, In spite of being a system without a binder, the mechanical reinforcement of an image recording layer is maintained. Although the thermal melting solution of the hydrophobicity-ized precursor of an irradiated field will be carried out and the hydrophobic front face of ink receptiveness will be formed if imagewise light irradiation in heat mode is furthermore performed in an image recording layer, the boundary part of the image's hydrophobic field is maintaining association with a hydrophilic base material with the graft chain also in that case.

[0018] Since the image recording layer does not contain the binder substantially Since ink dirt is not generated in the printing process after platemaking, without a binder remaining in a hydrophilic base

material, epicritic [ of the image section and the non-image section ] is high, and it is that the outstanding printing quality is realizable. When dampening water and/or ink can remove especially the non-image section of an image recording layer in the case of printing and it takes this mode, the non-image section is the aluminum substrate of the hydrophilic property of a base material itself, and the discernment effectiveness is heightened further.

[0019] Since the negative for printing of this invention performs image recording in heat mode, it contains the light-and-heat conversion agent, but when a light-and-heat conversion agent can be included or more in any one of an image recording layer, an adjacent layer, or the base materials and it makes it contain in an image recording layer, it is also possible to carry out endocyst to a hydrophobicity-ized precursor. Since the image recording layer does not contain the binder substantially, it is high, the use effectiveness, i.e., the sensibility, of heat, and in the part which received the operation of the heat, the thermal melting kimono of a hydrophobicity-ized precursor forms an imagewise hydrophobic field, and printing quality excellent in epicritic is realized. And since a polarity is changed only by heat impression, it becomes ink receptiveness and a printing screen is made, a platemaking process is a simple thing which does not need a development. The hydrophilic front face of the hydrophobicity-ized precursor particle furthermore mutually combined with the substrate (when dampening water etc. removes an image recording layer) of a hydrophilic property or the hydrophilic graft chain in the non-image section (when not removing an image recording layer), Epicritic improved "Resemble the thermal melting arrival field fixed to the base material with the hydrophilic graft chain in the image section", moreover print durability was also fully maintained, and the negative for printing which filled the purpose of this invention is realized. That it can engrave by still such simple actuation makes on-board development nature good. Especially the desirable printing approach using the negative for lithography of this invention is the approach of printing by removing the image recording layer of a non-image field in dampening water and/or ink so that clearly from the above-mentioned explanation.

[0020]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained to a detail.

Image recording is performed by operation of heat with imagewise distribution in [image recording layer] this invention. Even if application of the heat to an image recording layer is any of the direct writing which uses a heat head, and drawing of an imagewise exposure (heat mode) of the light of light-and-heat conversion nature, it is possible. In the case of the former, a light-and-heat conversion agent does not need to be included in the negative for printing. When based on the optical exposure of the latter, i.e., heat mode, the light-and-heat conversion agent is contained in the negative for printing. A light-and-heat conversion agent can be included in at least one of an image recording layer, an adjacent layer (for example, an overcoat layer and an under coat), or the base materials. Although a desirable mode is addition to an image recording layer and is advantageous at the point that the efficiency of heat transfer to a hydrophobicity-ized precursor is high, it is also desirable to heighten the heat utilization effectiveness further by adding also to the under coat further prepared in the bottom of it. Moreover, although you may make it contain in the hydrophilic medium of a binder when making an image recording layer contain a light-and-heat conversion agent, you may make it contain in a hydrophobicity-ized precursor particle as another mode.

[0021] The mimetic diagram of drawing 1 explains further the configuration and operation of the negative for printing of this invention. Drawing 1 is the mimetic diagram showing the outline of the configuration of the negative for lithography of this invention, and the process which produces a lithographic plate using this. The negative 1 for printing of this invention shown in the left-hand side of drawing 1 serves as a base material 2 from the image recording layer 4 prepared on it. the minimum (at most 5 mass %) for make the addition component and them which the image recording layer 4 be a hydrophilic layer which consist of a hydrophobicity-ized precursor 6 substantially, and be add with "it be substantial" if needed for the assistant for spreading, a light-and-heat conversion agent, or others live together also in the hydrophilic layer containing a binder, it mean be contain in the image configuration layer in this invention. The hydrophobicity-ized precursor 6 consists of a polymer particle which has the

hydrophilic graft chain 8 on a front face. The hydrophilic graft chain 8 which the polymer particle of the hydrophobicity-ized precursor 6 has carries out the interaction of the hydrophobicity-ized precursors. The film reinforcement of the image recording layer which does not contain the binder is maintained. In addition, in drawing 1, although it is also the typical mode of this invention to add the light-and-heat conversion agent 5, it is not a configuration indispensable to this invention.

[0022] The printing version 11 shown in the right-hand side of drawing 1 shows that the hydrophobicity-ized precursor 6 carries out a thermal melting solution, it becomes the thermal melting arrival layer 15, and the hydrophobic field is formed in the irradiated field front face of an image recording layer by the exposure of the laser light 7 shown above the left-hand side negative 1 by the arrow head. The thermal melting arrival layer 15 forms the image field fixed to the hydrophilic base material through the hydrophilic graft chain 8 which the polymer particle of the hydrophobicity-ized precursor 6 of a basis had.

[0023] Drawing 2 is drawing showing the printing approach of the especially desirable mode which used the negative for printing of this invention. In drawing 2, the negative 1 for printing of the chart on the left and the printing version 11 of central drawing are the same as the contents explained to drawing 1. Right-hand side drawing shows the lithographic plate 21 on a printing machine. In this mode, on the occasion of printing, the image recording layer of the non-image section is removed using dampening water and/or ink, therefore the hydrophilic base material (aluminum substrate) (in the case of drawing 2) of the non-image section forms the ink repulsion field. Therefore, it is hard to produce ink dirt and is raising epicritic.

[0024] Hereafter, sequential explanation is given about the constituent of an image recording layer. As described above, you may add to an adjacent layer, and although a light-and-heat conversion agent is not the indispensable constituent of an image recording layer, this term explains it.

[0025] (Hydrophobicity-ized precursor which has a hydrophilic graft chain in connection with this invention) The polymer particle into which the hydrophilic graft chain concerning this invention was introduced is producible using the well-known approach generally learned as a synthesis method of a graft polymer. Specifically, composition of a graft polymer is indicated by the volume "graft polymerization and its application" Ide [ Fumio ] work, the Showa 52 issue, macromolecule publication meetings, and for "composition [ of the new macromolecule experiment study 2 and a macromolecule ] / reaction" Society of Polymer Science, Japan, and KYORITSU SHUPPAN 1995 Co., Ltd.

[0026] Composition of a graft polymer is fundamentally divided into the three approaches of carrying out the polymerization of the branch monomer of combining a branch macromolecule with 2. trunk macromolecule and of carrying out [ make / (the macromere method) ] copolymerization of the branch macromolecule to 3. trunk macromolecule from 1. trunk macromolecule. Especially although all can be used among these three approaches and the hydrophilic layer of this invention can be created, from manufacture fitness and a viewpoint of control of membrane structure, the macromere method of 3 is excellent.

[0027] The composition and atomization of a graft polymer which used macromere are indicated by above "composition [ of the new macromolecule experiment study 2 and a macromolecule ] / reaction" Society of Polymer Science, Japan editing, and KYORITSU SHUPPAN 1995 Co., Ltd. Moreover, it is indicated in detail by the chemistry of a macro monomer, and Yamashita \*\*\*\*\* "industrial" editorial-supervision "design [ of a functional supermolecule ], and future view" CMC 1998 besides IPC 1989 and Naoya Ogata.

[0028] As a hydrophilic monomer, specifically An acrylic acid (meta) or its alkali, An amine salt, an itaconic acid or its alkali, an amine salt, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, Acrylamide, N-mono-methylol (meta) acrylamide, (Meta) N-dimethylol (meta) acrylamide, 3-vinyl propionic acid, or its alkali, An amine salt, vinyl sulfonic acid or its alkali, an amine salt, 2-sulfoethyl (meta) acrylate, Polyoxy-ethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid, Acid phosphoxy polyoxy ethylene glycol mono(metha)acrylate, Hydroxyl groups, such as allylamine or its mineral-acid salt, a carboxyl group, or its salt, According to an approach given in reference, hydrophilic macromere is compoundable using a kind at least out of the hydrophilic monomer which has hydrophilic

radicals, such as a sulfonic group or its salt, a phosphoric acid or its salt, an amide group, an amino group, and an ether group.

[0029] Among the hydrophilic macromere used by this invention, especially a useful thing The macromere guided from the monomer of carboxyl group content, such as an acrylic acid and a methacrylic acid, 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid, a vinylstyrene sulfonic acid, And the sulfonic-acid system macromere, N-vinyl acetamide which are guided from the monomer of the salt, The amide system macromere guided from N-vinyl carboxylic amide monomers, such as N-vinyl formamide, Hydroxyethyl methacrylate, hydroxyethyl acrylate, The macromere guided from hydroxyl-group content monomers, such as glycerol mono-methacrylate, It is macromere guided from alkoxy groups, such as methoxy ethyl acrylate, methoxy polyethylene-glycol acrylate, and polyethylene-glycol acrylate, or an ethylene oxide radical content monomer. Moreover, the monomer which has a polyethylene-glycol chain or a polypropylene-glycol chain can also be used useful as macromere of this invention.

[0030] the inside of these macromere -- useful molecular weight -- the range of 400-100,000, and the desirable range -- 1000-50,000 -- the range especially of the desirable range is 1500-20,000.

Polymerization nature with the copolymerization monomer in which molecular weight cannot form the polymer particle of self-dispersibility in or less by 400, and forms a principal chain or more by 100,000 worsens. The one approach of creating the polymer particle into which the hydrophilic graft chain of this invention was introduced can be acquired in a drainage system solvent after compounding these hydrophilic macromere by homopolymerization of the above-mentioned hydrophilic macromere, or copolymerization with other monomers used as the core of a polymer particle. The particle nucleus which the oligomer of a hydrophobic part serves as a nucleus, also condenses the non-dense water space of macromere to a core further, and has the macromere chain of a hydrophilic property in a front face first generates the generation device of a particle, and it grows up, absorbing a hydrophobic comonomer. The water-dispersion polymer particle obtained by this approach enables various particle composition simple from a macromere chain piling up a particle front face.

[0031] The hydrophobic and heat colliquative polymer particle which constitutes the core part of the hydrophobicity-ized precursor which has a hydrophilic graft chain in connection with this invention is chosen from a thermoplastic polymer particle, a thermosetting polymer particle, and the polymer particle that has a thermal reaction nature functional group.

[0032] As a suitable thermoplastic particle polymer for this invention, the thermoplastic particle polymer of a publication can be mentioned to the ResearchDisclosure No.33303, JP,9-123387,A, 9-131850 official report, 9-171249 official report, 9-171250 official report, and EP No. 931647 official report in January, 1992 etc. as a suitable thing. As an example, the homopolymer, the copolymers, or those mixture of a monomer, such as ethylene, styrene, a vinyl chloride, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, a methyl methacrylate, ethyl methacrylate, a vinylidene chloride, acrylonitrile, and vinylcarbazole, can be mentioned. In it, polystyrene and a polymethyl methacrylate can be mentioned as a more suitable thing.

[0033] As suitable thermosetting resin for this invention, the resin which has a phenol frame, urea system resin (for example, thing which resinified the ureas derivative, such as a urea or a methoxymethyl-ized urea, by aldehydes, such as formaldehyde), melamine system resin (for example, thing which resinified a melamine or its derivative by aldehydes, such as formaldehyde), alkyd resin, an unsaturated polyester resin, polyurethane resin, an epoxy resin, etc. can be mentioned.

[0034] The methacrylate which has phenol frames, such as methacrylamide which has phenol frames, such as phenol resin which resinified a phenol, cresol, etc. by aldehydes, such as formaldehyde, hydroxystyrene resin, and N-(p-hydroxyphenyl) methacrylamide, as resin which has a suitable phenol frame, for example or acrylamide resin, and N-(p-hydroxyphenyl) methacrylate, or acrylate resin can be mentioned. Especially, especially desirable things are the resin which has a phenol frame, melamine resin, a urea-resin, and an epoxy resin.

[0035] There is the approach of dissolving these compounds in the organic solvent of nonaqueous solubility, and carrying out mixed emulsification of this with the water solution containing hydrophilic macromere as the synthetic approach of such a particle, and applying heat further, carrying out

evaporation removal of the organic solvent, and solidifying in the shape of a particle. Moreover, in case thermosetting resin is compounded by the emulsion polymerization, a distributed polymerization, etc., you may atomize. However, it does not restrict to these approaches.

[0036] The polymer particle which has the thermal reaction nature functional group used for this invention the ethylene nature partial saturation radical (for example, an acryloyl radical and a methacryloyl radical --) which performs a polymerization reaction The functional group which has the active hydrogen atom which are isocyanate radicals which perform an addition reaction, such as a vinyl group and an allyl group, or a block object of those, and its reactional phase hand The amino group which are for example, (the amino group, the hydroxyl, carboxyl group, etc. and epoxy groups) which similarly perform an addition reaction, and its reactional phase hand, A carboxyl group or hydroxyl, the carboxyl group which performs a condensation reaction and hydroxyl or the amino group, the acid anhydride which performs a ring breakage addition reaction and the amino group, or hydroxyl can be mentioned. However, if a chemical bond is formed, the functional group which performs what kind of reaction is sufficient.

[0037] What has the radical which protected an acryloyl radical, an methacrylic roil radical, a vinyl group, an allyl group, an epoxy group, the amino group, hydroxyl, a carboxyl group, an isocyanate radical, an acid anhydride, and them as a particle polymer which has the thermal reaction nature functional group used for the image recording layer of this invention can be mentioned. Although it is more desirable to perform installation to the polymer particle of these functional groups at the time of a polymerization, you may carry out after a polymerization using a macromolecule reaction.

[0038] When introducing at the time of a polymerization, it is desirable an emulsion polymerization or to carry out the suspension polymerization of the monomer which has these functional groups. As an example of the monomer which has such a functional group, allyl compound methacrylate, Allyl compound acrylate, vinyl methacrylate, vinyl acrylate, The block isocyanate by glycidyl methacrylate, glycidyl acrylate, 2-isocyanate ethyl methacrylate, or its alcohol, The block isocyanate by 2-isocyanate ethyl acrylate or its alcohol, Although 2-aminoethyl methacrylate, 2-aminoethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, an acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic anhydride, 2 organic-functions acrylate, 2 organic-functions methacrylate, etc. can be mentioned It is not limited to these. As these monomers and a monomer without a copolymerizable thermal reaction nature functional group, although styrene, alkyl acrylate, alkyl methacrylate, acrylonitrile, vinyl acetate, etc. can be mentioned, if it is a monomer without a thermal reaction nature functional group, it will not be limited to these, for example. As a macromolecule reaction used when introducing a thermal reaction nature functional group after a polymerization, the macromolecule reaction indicated by WO No. 34316 [ 96 to ] official report can be mentioned, for example. Although the coagulation temperature of the polymer particle which has these thermal reaction nature functional groups has desirable 70 degrees C or more, considering stability with the passage of time, 100 degrees C or more are still more desirable.

[0039] Although the mean particle diameter of the particle which uses the above-mentioned thermoplasticity, thermosetting, or a thermal reaction nature polymer as a core has desirable 0.01-20 micrometers, also in it, its 0.05-10 micrometers are still more desirable, and its 0.1-5.0 micrometers are especially the optimal. Within the limits of this, good resolution and stability with the passage of time are acquired. More than 70 mass % of image recording layer solid content of the addition of these polymer particles may be desirable, and more than its 80 mass % may be still more desirable, and it may be the layer which consisted of only polymer particles.

[0040] (Binder) Even if the negative for printing of this invention is included in the image recording layer, excluding a binder, it has discovered the descriptions, such as epicritic and simplicity, by being necessary minimum. However, a little binder can be used in order to make an image recording layer include the component of a light-and-heat conversion agent or others. The amount of the binder in that case is below 5 mass % of the addition of a hydrophobic precursor. hydrophilic metallic-oxide GA of the gel structure formed of hydrophilic resin or sol gel transformation as a desirable binder -- it is desirable. As hydrophilic resin, the macromolecule which has hydrophilic groups, such as the hydroxyl, carboxyl, hydroxyethyl, hydroxypropyl, amino, aminoethyl, aminopropyl, and carboxymethyl, for

example is desirable.

[0041] As hydrophilic resin being concrete, gum arabic, casein, gelatin, a starch derivative, A carboxymethyl cellulose and its sodium salt, cellulose acetate, Sodium alginate, vinyl acetate-maleic-acid copolymers, and styrene-maleic-acid copolymers Polyacrylic acid and those salts, polymethacrylic acid, and those salts, The homopolymer and copolymer of hydroxyethyl methacrylate, The homopolymer and copolymer of the homopolymer of hydroxyethyl acrylate and a copolymer, and hydroxypropyl methacrylate, The homopolymer and copolymer of hydroxypropyl acrylate, The homopolymer and copolymer of hydroxy butyl methacrylate, The homopolymer of hydroxy butyl acrylate and a copolymer, and polyethylene glycols Whenever [ hydroxy propylene polymers, polyvinyl alcohol, and hydrolysis ] At least 60 mass %, At least preferably The hydrolysis polyvinyl acetate of 80 mass %, The homopolymer of a polyvinyl formal, a polyvinyl butyral, a polyvinyl pyrrolidone, and acrylamide and a copolymer, the homopolymer of methacrylamide and a polymer, the homopolymer of N-methylol acrylamide, a copolymer, etc. can be mentioned.

[0042] A bridge may be constructed and the above-mentioned hydrophilic resin may be used. Moreover, as a cross linking agent Aldehydes, such as glyoxal, melamine formaldehyde resin, and formaldehyde resin Methylol compounds, such as N-methylolurea, and N-methylol melamine, methylol-ized polyamide resin, Activity vinyl compounds, such as a divinyl sulfone and a screw (beta-hydroxyethyl sulfonic acid), Epichlorohydrin and the polyethylene RENGURI k-RUJIGURISHIJIRU ether, Epoxy compounds, such as a polyamide, polyamine, an epichlorohydrin addition product, and polyamide epichlorohydrin resin, Ester compounds, such as monochloroacetic acid ester and thioglycolic acid ester, Inorganic cross-linking agents, such as polycarboxylic acid, such as polyacrylic acid, and the methyl vinyl ether / maleic-acid copolymerization object, a boric acid, titanyl sulfate, Cu, aluminum, Sn and V, and Cr salt, denaturation polyamide polyimide resin, etc. are mentioned. In addition, bridge formation catalysts, such as an ammonium chloride, a silane coupling agent, and a titanate coupling agent, can be used together.

[0043] (Light-and-heat conversion agent) The negative for printing of this invention makes the light-and-heat conversion agent which absorbs light to at least one of an image recording layer, an adjacent layer (an under coat and overcoat layer), and the base materials, and generates heat to it contain. As matter which can be used as a light-and-heat conversion agent, light is absorbed, if it changes and emits to heat, there will be especially no limit, and from the former, if well-known, it can be used. The coloring matter which absorbs the wavelength of light effectively in the wavelength field ranging from ultraviolet [ to near-infrared ], and can be efficiently changed into heat energy is used preferably. In the especially desirable mode of this invention, in order to make it generate heat by semiconductor laser light exposure, or the absorption maximum is shown in 2000nm from 600nm and there is no absorption in a visible region, even if there is neither a small near-infrared absorbent nor the absorption maximum, its metal particle, metallic-compounds particle, or carbon particle which can change into heat the light absorbed in the above-mentioned field is desirable.

[0044] As a pigment, the pigment of the infrared-absorption nature indicated by a commercial pigment and the Color Index (C. I.) handbook, the "newest pigment handbook" (volume for Japanese pigment American Institute of Technology, 1977 annual publications), the "newest pigment applied technology" (CMC publication, 1986 annual publications), and the "printing ink technique" (CMC publication, 1984 annual publications) can be used.

[0045] As a class of pigment, a black pigment, brown pigments, red pigments, a purple pigment, a blue pigment, green pigments, a fluorescent pigment, a metallic flake pigment, and other polymer joint coloring matter are mentioned. Specifically, insoluble azo pigment, an azo lake pigment, a disazo condensation pigment, a chelate azo pigment, phthalocyanine pigment, an anthraquinone system pigment, perylene and a peri non system pigment, a thioindigo system pigment, the Quinacridone system pigment, a dioxazine system pigment, an isoindolinone system pigment, a kino FUTARON system pigment, a blue-and-white porcelain lake pigment, an azine pigment, a nitroso pigment, a nitro pigment, a natural pigment, a fluorescent pigment, an inorganic pigment, carbon black, etc. can be used.

[0046] These pigments may be used without carrying out surface treatment, may perform surface

treatment and may be used. In the approach of surface treatment, the approach of carrying out the surface coat of hydrophilic resin or the oleophilic resin, the approach to which a surfactant is made to adhere, the method of combining the active substance (for example, a silica sol, alumina sol, a silane coupling agent, an epoxy compound, an isocyanate compound, etc.) with a pigment front face, etc. can be considered. The above-mentioned surface treatment approach is indicated by "the property of metallic soap, application" (Saiwai Shobo), the "printing ink technique" (CMC publication, 1984 annual publications), and the "newest pigment applied technology" (CMC publication, 1986 annual publications). What absorbs infrared radiation is desirable among these pigments at the point of being suitable for use with the laser which emits light in infrared radiation. As a pigment which absorbs this infrared radiation, carbon black is desirable, and especially the carbon black to which the coat of the front face was carried out by hydrophilic resin or the silica sol so that it might be easy to distribute with the resin of water solubility or a hydrophilic property and a hydrophilic property might not be spoiled is desirable. As for the particle size of a pigment, it is desirable that it is in the range of 0.01 micrometers - 1 micrometer, and it is still more desirable that it is in the range which is 0.01 micrometers - 0.5 micrometers.

[0047] as a color, the well-known color indicated by a commercial color and reference (for example, development of the functionality coloring matter of the 90s, and the "near-infrared absorption coloring matter" "commercial-scene trend" chapter 2.3rd term (1990 annual publications) -- CMC), or patent can be used. [ of "color handbook" Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan edit, Showa 45 annual publications, and "chemical-industry" 1986 year 5 month number P.45-51 ] Specifically, infrared absorption colors, such as azo dye, metallic complex azo dye, pyrazolone azo dye, anthraquinone dye, phthalocyanine dye, a carbonium color, a quinonimine dye, Pori methine dye, and cyanine dye, are desirable.

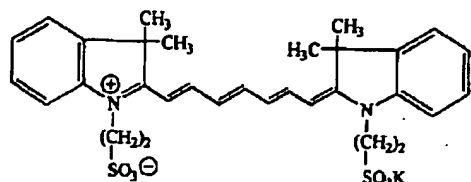
[0048] Furthermore, for example, JP,58-125246,A, JP,59-84356,A, Cyanine dye, JP,58-173696,A which are indicated by JP,60-78787,A etc., The methine dye indicated by JP,58-181690,A, JP,58-194595,A, etc., JP,58-112793,A, JP,58-224793,A, JP,59-48187,A, The naphthoquinone color indicated by JP,59-73996,A, JP,60-52940,A, JP,60-63744,A, etc., The SUKUWARIRIUMU color indicated by JP,58-112792,A etc., Cyanine dye given in British JP,434,875,B, and a color given in U.S. Pat. No. 4,756,993, Cyanine dye given in U.S. Pat. No. 4,973,572, a color given in JP,10-268512,A, and a phthalocyanine compound given in JP,11-235883,A can be mentioned.

[0049] Moreover, a near-infrared absorption sensitizer given in U.S. Pat. No. 5,156,938 is also suitably used as a color. Moreover, the arylbenzo(thio)pyrylium salt by which the U.S. Pat. No. 3,881,924 publication was permuted, TORIMECHIN thia pyrylium salt given in JP,57-142645,A, JP,58-181051,A, 58-220143, 59-41363, 59-84248, The pyrylium system compound indicated by 59-84249, 59-146063, and 59-146061, Pentamethine thio pyrylium salt etc. and JP,5-13514,B given in cyanine dye given in JP,59-216146,A, and U.S. Pat. No. 4,283,475, the pyrylium compound currently indicated by the 5-19702 official report and the EPO phosphorus company make -- EPO light III-178, EPO light III-130, and EPO light III-125 grade are also used preferably. A color desirable in these, although it adds in the hydrophilic media in the hydrophilic resin of an image recording layer etc. is water soluble dye, and shows an example below.

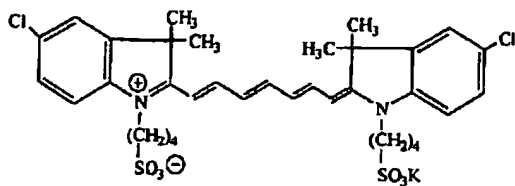
[0050]

[Formula 1]

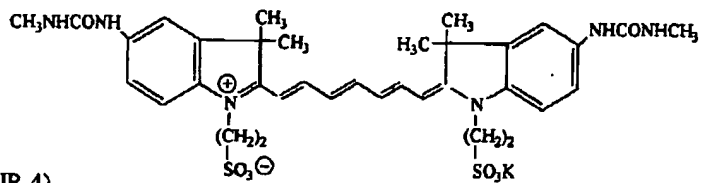
(IR-1)



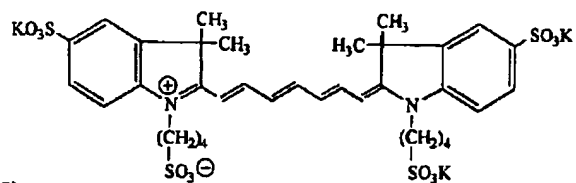
(IR-2)



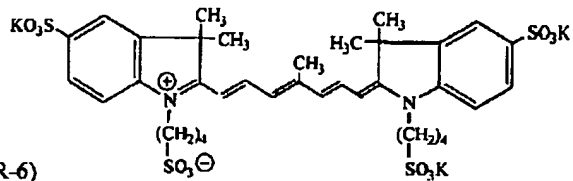
(IR-3)



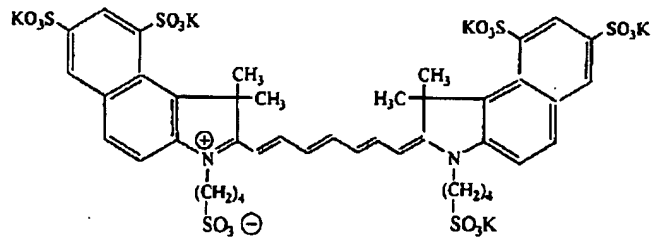
(IR-4)



(IR-5)



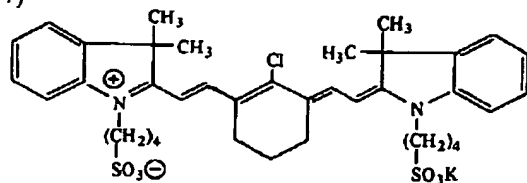
(IR-6)



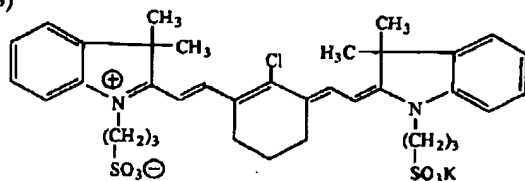
[0051]

[Formula 2]

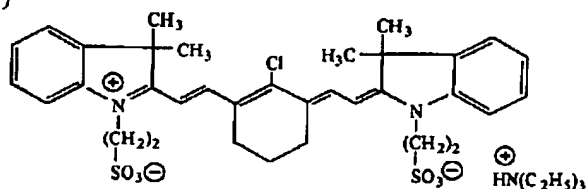
(IR-7)



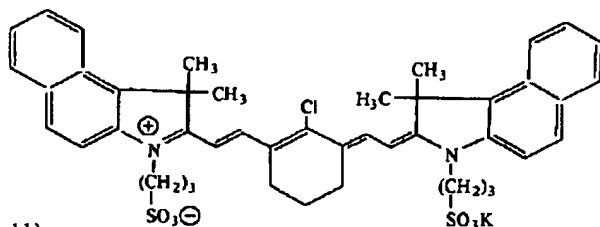
(IR-8)



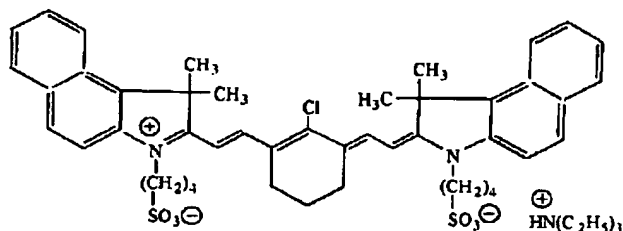
(IR-9)



(IR-10)



(IR-11)

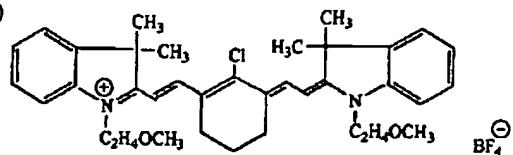


[0052] An oleophilic color is more desirable when adding a light-and-heat conversion agent in the polymer particle of an image recording layer, or a microcapsule endocyst object. The following colors can be mentioned as an example. As an approach of making a light-and-heat conversion agent taking in inside a polymer particle, it is the phase which forms a particle by the emulsion polymerization, a distributed polymerization, etc., and \*\*, such as an approach of making coincidence emulsifying a light-and-heat conversion agent oleophilic [ these ], are mentioned.

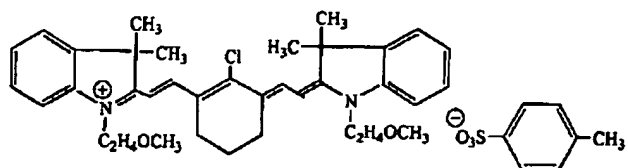
[0053]

[Formula 3]

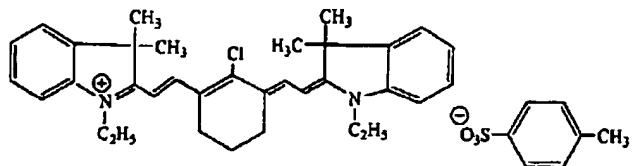
(IR-21)



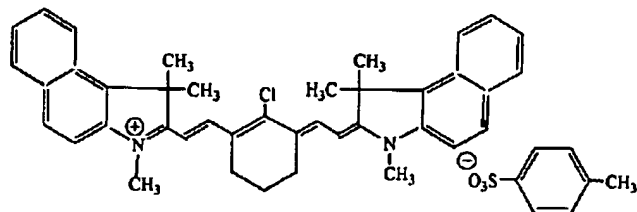
(IR-22)



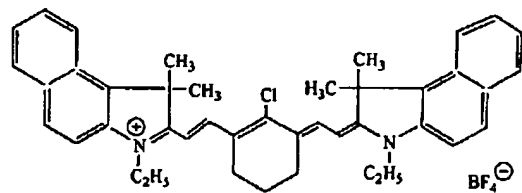
(IR-23)



(IR-24)

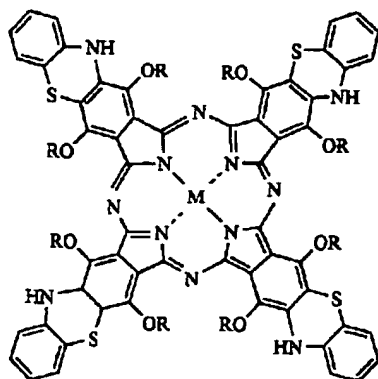


(IR-25)

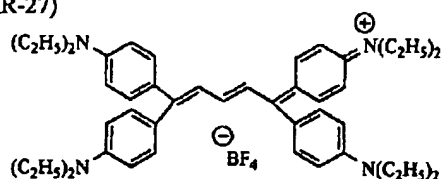


[0054]

[Formula 4]

(IR-26)  $M=VO$ ,  $R=i-C_3H_7$ 

(IR-27)



[0055] Coloring matter is mentioned as an example as an example of the near-infrared absorbent in the case of using infrared laser. Desirable coloring matter is a color and a pigment with the property which absorbs infrared radiation and is changed into heat energy. As a desirable pigment, or a color, especially a pigment, cyanine dye, SUKUWARIRIUMU coloring matter, methine system coloring matter, naphthoquinone system coloring matter, quinone imine system coloring matter, quinone diimine system coloring matter, quinone diimine system coloring matter, pyrylium salt system coloring matter, naphthoquinone system coloring matter, phthalocyanine system coloring matter, NAFUTORO cyanine system coloring matter, dithiol metal complex coloring matter, anthraquinone system coloring matter, azo system coloring matter, tris azo system coloring matter, a porphyrin system pigment, a morpholine system pigment, phthalocyanine pigment, etc. are mentioned.

[0056] As an example of a desirable pigment or a color, cobalt green (C. I. 77335), Emerald green (C. I. 77410), a copper phthalocyanine blue (C. I. 74100), A copper phthalocyanine (C. I. 74160), ultramarine (C. I. 77007), Berlin blue (C. I. 77510), cobalt purple (C. I. 77360), The PARIOJEN red 310 (C. I. 71155), Permanent Red BL (C. I. 71137), Perylene red (C. I. 71140), the rhodamine lake B (C. I. 45170:2) Helio bordeaux BL (C. I. 14830), the light first red toner R (C. I. 12455) First Scarlett VD, lysol first Scarlett G (C. I. 12315) Permanent Brown FG (C. I. 12480), indanthrene brilliant Orange RK (C. I. 59300), The shakkou chrome yellow (C. I. 77601), Hansa yellow 10G (C. I. 11710), Titan yellow (C. I. 77738), zinc yellow (C. I. 77955), chrome yellow (C. I. 77600), etc. are mentioned, and also various kinds of pigments used for the toner for electrostatic recording can be used preferably.

[0057] In addition, Malachite Green oxalic acid, quinizarine, 2-(alpha-naphthyl)-5-phenyl oxazole, and the color indicated by the oil pink # 312, oil green BG, oil blue BOS, oil black BY, oil black BS, oil black T-505 (above, product made from ORIENT Chemical industry), BASIC Fuchsin, m-cresol purple, cyano-p-diethylaminophenyl acetanilide or JP,62-293247,A, and Japanese-Patent-Application-No. No. 335145 [ seven to ] official report can be mentioned. Especially, the dicarbocyanine and TORIKARUBO cyanine dye which are represented with - ethyl MESOECHIRU naphth thia (OKISA) dicarbocyanine, and copper [ , such as Phthalocyanine Green and a copper phthalocyanine blue, ], cobalt, nickel, iron phthalocyanine complex salt, 3, and 3 '3, 3'-ethyl naphth thia (OKISA) TORIKARUBO cyanine etc. are desirable.

[0058] A metal particle can also be used for the image recording layer of this invention as a light-and-heat conversion agent. the metal which constitutes a desirable particle although which metal particle is

sufficient as long as it is the metal particle which carries out thermal melting arrival by optical exposure by light-and-heat conversion nature as a metal particle -- the [ the 8th group and ] -- it is the particle of the metal simple substance chosen from 1B group, or an alloy, and they are the metal simple substance of Ag, Au, Cu, Pt, and Pd, or the particle of an alloy still more preferably. The metal particle of this invention is obtained by removing an unnecessary salt, after adding the water solution of the above-mentioned metal salt or a metallic complex in the water solution containing a distributed stabilizer, adding a reducing agent further and considering as metal colloid.

[0059] Polymers, such as carboxylic acids, such as a citric acid and oxalic acid, and a salt of those, a polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl alcohol, gelatin, and acrylic resin, can be used for the distributed stabilizer which can be used for this invention. As a reducing agent which can be used for this invention, there are FeSO<sub>4</sub>, the base-metal salt of SnSO<sub>4</sub> grade, a boron hydride compound, formalin, a dextrin, grape sugar, Rochelle salt, a tartaric acid, a sodium thiosulfate, hypophosphite, etc. As the approach of salts removal used by this invention, a methanol / water, or ethanol/water is added, centrifugation is carried out and natural sedimentation or the method of removing the supernatant is in the method of an ultrafiltration, or a colloidal dispersion system. The other well-known approaches can also be used for manufacture of a metal particle. 1-500nm of 1-100nm of pitch diameters of the metal particle used for this invention is 1-50nm especially preferably more preferably. Although the degree of dispersion is probably good at powder, 30% or less of direction of mono dispersion has a desirable coefficient of variation.

[0060] If it considers as a light-and-heat conversion agent, the particle of ferric oxide, a tri-iron tetraoxide, ferrous oxide, chromic oxide, tin dope indium oxide, boron nitride, manganese carbonate, and other transition-metals element oxides can also be used. 0.01-5 micrometers of \*\*\*\*\* of the metallic-compounds particle used for this invention are 0.1-3 micrometers more preferably.

[0061] Although the addition of the light-and-heat conversion agent to the inside of a printing negative is an amount which is sufficient for image recording with light-and-heat conversion of absorption light to be carried out, it changes with the layers, gestalten, and classes in which a light-and-heat conversion agent is contained. Since there is so little thermal diffusion resistance that the absorbance of the light of light-and-heat conversion nature should generally just be three or more in a concentration display that it is added by the layer near a hydrophobicity-ized precursor, an addition is also good in a small amount. For example, when adding a light-and-heat conversion agent in an image recording layer, it can add to 30 mass [ of a hydrophobicity-ized precursor ] %, is one to 25 mass % preferably, and is two to 20 mass % especially preferably. When adding in an under coat or an overcoat layer, it is five to 50 mass [ of these layer total solids ] %, and is preferably used by 10 - 30 mass %. Good sensibility is obtained within the limits of this. Moreover, these light-and-heat conversion agents can also use together and use two or more kinds.

[0062] (Constituent of other image recording layers) In the image recording layer of this invention, various compounds may be added if needed in addition to the above in the range which does not spoil need functions in dampening water and/or ink, such as elution nature and film reinforcement. For example, in order to raise print durability further, polyfunctional monomer can be added in an image recording layer. As this polyfunctional monomer, trimethylolpropane triacrylate propylene glycol diitaconate can be mentioned, for example.

[0063] Moreover, after image formation, since distinction of the image section and the non-image section is made easy to attach, the color which has big absorption in a light region can be used for the image recording layer of this invention as a coloring agent of an image. Specifically Oil yellow #101, oil yellow #103, oil pink #312, the oil green BG Oil blue BOS, oil blue #603, oil black BY, Oil black BS, oil black T-505 (above product made from ORIENT Chemical industry), Victoria pure blue, a crystal violet (CI42555), Methyl Violet (CI42535), ethyl violet, Rhodamine B (CI145170B), Colors indicated by JP,62-293247,A, such as Malachite Green (CI42000) and a methylene blue (CI52015), can be mentioned. Moreover, pigments, such as phthalocyanine pigment, azo pigment, and titanium oxide, can also be used suitably. An addition is the rate of 0.01 - 10 mass % to image recording layer coating liquid total solids.

[0064] Moreover, in this invention, in order to prevent the unnecessary thermal polymerization of an ethylene nature unsaturated compound during preparation of image recording layer coating liquid or preservation, it is desirable to add a small amount of thermal polymerization inhibitor. As a suitable thermal polymerization inhibitor, hydroquinone, p-methoxy phenol, G t-butyl-p-cresol, pyrogallol, t-butyl catechol, a benzoquinone, 4,4'-thiobis (3-methyl-6-t-butylphenol), 2,2'-methylene bis (4-methyl-6-t-butylphenol), an N-nitroso-N-phenyl hydroxylamine aluminum salt, etc. are mentioned. The addition of a thermal polymerization inhibitor has desirable about 0.01 to 5 mass % to the mass of all constituents. Moreover, if needed, in order to prevent the polymerization inhibition by oxygen, behenic acid, a higher fatty acid like a behenic acid amide, its derivative, etc. may be added, and you may make it unevenly distributed in the front face of an image recording layer in process of desiccation after spreading. The addition of a higher fatty acid or its derivative has desirable about 0.1 - about 10 mass % of image recording layer solid content.

[0065] Moreover, a non-subtlety particle may be added in the image recording layer of this invention, a silica, an alumina, magnesium oxide, titanium oxide, a magnesium carbonate, the calcium alginate, etc. are mentioned as a suitable example as a non-subtlety particle, and even if these are not light-and-heat conversion nature, they can be used for strengthening of a coat, strengthening of an interface adhesive property by surface surface roughening, etc. The content to the image recording layer of a non-subtlety particle has desirable 0.5 - 20 mass % of image recording layer total solids, and it is 1.0 to 10 mass % more preferably. The above-mentioned inorganic particle may be added as hydrophilic sol-like particles or those mixture, such as a silica, an alumina, magnesium oxide, titanium oxide, a magnesium carbonate, and calcium alginate. A hydrophilic sol-like particle has that desirable whose mean particle diameter is 10-50nm, and it is 10-50nm more preferably. Within the limits of this, particle size distributes a polymer particle and the metal particle of a light-and-heat conversion agent to stability in binding resin, fully holds the film reinforcement of an image recording layer, and can form the non-image section excellent in the hydrophilic property which cannot produce printing dirt easily. Such a hydrophilic sol-like particle can come to hand easily as commercial items, such as a colloidal silica distribution object.

[0066] [Under coat] In this invention, before applying an image formation layer, inorganic undercoat like a water-soluble metal salt or organic undercoat, such as boric-acid zinc, may be prepared if needed.

[0067] As an organic compound used for this organic undercoat For example, a carboxymethyl cellulose, a dextrin, gum arabic, The polymer which has a sulfonic group in a side chain and a copolymer, polyacrylic acid, The phosphonic acid which has amino groups, such as 2-aminoethylphosphonic acid, the phenylphosphonic acid which may have a substituent, Organic phosphonic acid, such as naphthyl phosphonic acid, alkyl phosphonic acid, glycerophosphonic acid, methylene diphosphonic acid, and ethylene diphosphonic acid, Organic phosphorus acids, such as a phenyl phosphoric acid which may have a substituent, a naphthyl phosphoric acid, an alkyl phosphoric acid, and glycerophosphoric acid, Phenyl phosphinic acid, naphthyl phosphinic acid which may have a substituent, Although chosen out of the hydrochloride of the amine which has hydroxyls, such as amino acid, such as organic phosphinic acid, such as an alkylphosphine acid and glycerophosphinic acid, a glycine, and beta-alanine, and a hydrochloride of triethanolamine, a yellow color, etc., two or more sorts may be mixed and you may use. Moreover, this undercoat may be made to contain said light-and-heat conversion agent.

[0068] This organic undercoat can be prepared by the following approaches. That is, on an aluminum plate, it applies and dries and the solution made to dissolve the above-mentioned organic compound in organic solvents, such as water or a methanol, ethanol, and a methyl ethyl ketone, or those partially aromatic solvents is prepared. The solution of 0.005 - 10 % of the weight of concentration of the above-mentioned organic compound can be applied by various approaches. For example, which approaches, such as bar coating-machine spreading, rotation spreading, a spray coating cloth, and curtain spreading, may be used. The amount of covering after desiccation of organic undercoat has desirable 2 - 200 mg/m<sup>2</sup>, and it is 5 - 100 mg/m<sup>2</sup> more preferably.

[0069] [Overcoat layer] The negative for lithography of this invention can prepare a water-soluble

overcoat layer on an image recording layer if needed for the pollution control of the image recording layer front face by the oleophilic matter. The water-soluble overcoat layer used for this invention can be easily removed at the time of printing, and contains the resin chosen from the water-soluble organic high molecular compound. As a water-soluble organic high molecular compound used here The coat made by spreading desiccation is what has film organization potency. Specifically Polyvinyl acetate (however, thing of 65% or more of rates of hydrolysis), polyacrylic acid, The alkali-metal salt or an amine salt, a polyacrylic acid copolymer, its alkali-metal salt, or an amine salt, Polymethacrylic acid, its alkali-metal salt or an amine salt, a polymethacrylic acid copolymer, The alkali-metal salt or an amine salt, polyacrylamide, its copolymer, Polyhydroxy ethyl acrylate, a polyvinyl pyrrolidone, its copolymer, Polyvinyl methyl ether, vinyl methyl ether / maleic-anhydride copolymer, A Polly 2-acrylamide-2-methyl-1-propane sulfonic acid, The alkali-metal salt or an amine salt, a Polly 2-acrylamide-2-methyl-1-propane sulfonic-acid copolymer, The alkali-metal salt or an amine salt, gum arabic, a fibrin derivative Its (carboxymethylcellulose, carboxy ethyl cellulose, methyl cellulose, etc. and denaturation) object The White dextrin, a pullulan, a zymolysis etherification dextrin, etc. can be mentioned. [ for example, ] Moreover, according to the purpose, two or more sorts can be mixed and these resin can also be used. [0070] Moreover, in an overcoat layer, the water-soluble aforementioned light-and-heat conversion agent may be added. Furthermore, in water-solution spreading, non-ion system surfactants, such as the polyoxyethylene nonylphenyl ether and polyoxyethylene dodecylether, can be added for the purpose which secures the homogeneity of spreading to an overcoat layer. The desiccation coverage of an overcoat layer has desirable 0.1 - 2.0 g/m<sup>2</sup>. Within the limits of this, on-board development nature is not spoiled but a pollution control with the good image recording layer front face by oleophilic matter, such as fingerprint adhesion dirt, can be performed.

[0071] The image recording layer, under coat, and overcoat layer which carried out [spreading] above mix each constituent, respectively, do spreading and desiccation of the adjusted coating liquid on a base material using either of the well-known methods of application conventionally, and form a spreading layer. As an approach of applying, although various approaches can be used, bar coating-machine spreading, rotation spreading, a spray coating cloth, curtain spreading, DIP spreading, the Ayr knife spreading, blade spreading, roll coating, etc. can be mentioned, for example.

[0072] In the image recording layer of the negative for lithography, an under coat, and an overcoat layer, the surfactant for improving spreading nature, for example, the surfactant mentioned above, can be added to this invention. A spreading assistant and the desirable addition which is are 0.05 to 0.5 mass % s preferably to 0.01 to 1 mass [ of the total solids of each layer ] %, and a pan. Moreover, although the coverage (solid content) of the image recording layer obtained after spreading and desiccation changes with applications, speaking of the common negative for lithography, its 0.1 - 30 g/m<sup>2</sup> is desirable, and its 0.3 - 10 g/m<sup>2</sup> is more desirable.

[0073] [Base material] The base material which paints an image recording layer next is described. A tabular object stable in dimension is used for a base material. As a base material which can be used for this invention Paper, the paper which plastics (for example, polyethylene, polypropylene, polystyrene, etc.) laminated, A metal plate (for example, aluminum, zinc, copper, nickel, stainless steel, etc.), plastic film (for example, diacetyl cellulose and a cellulose triacetate --) Cellulose propionate, a butanoic acid cellulose, a cellulose acetate butyrate, a cellulose nitrate, Paper or plastic film etc. with which the above-mentioned metals, such as polyethylene terephthalate, polyethylene, polystyrene, polypropylene, a polycarbonate, and a polyvinyl acetal, were laminated or vapor-deposited is contained.

[0074] It is an SUS steel plate which is hard to corrode on polyester film, aluminum, or the printing version, also in it, a desirable base material has good dimensional stability, and its comparatively cheap aluminum plate is desirable. A suitable aluminum plate may be an alloy plate which uses a pure aluminium plate and aluminum as a principal component, and contains the different element of a minute amount, and the plastic film with which aluminum was laminated or vapor-deposited further is sufficient as it. There are silicon, iron, manganese, copper, magnesium, chromium, zinc, a bismuth, nickel, titanium, etc. in the different element contained in an aluminium alloy. the content of the different element in an alloy -- at most -- it is below 10 mass %. Although especially suitable aluminum is pure

aluminium in this invention, since manufacture on a refinement technique is difficult for completely pure aluminum, a different element may be contained slightly. Thus, the presentation is not specified and the aluminum plate of the material of well-known official business can be conventionally used for the aluminum plate applied to this invention suitably. The thickness of the base material used by this invention is 0.15mm - 0.3mm especially preferably 0.1mm - 0.4mm preferably about 0.05mm - about 0.6mm.

[0075] It precedes carrying out surface roughening of the aluminum plate, and cleaning processing by the surfactant, the organic solvent, or the alkaline water solution in order for a request to remove surface rolling oil is performed. Although the surface roughening process of the front face of an aluminum plate is performed by various approaches, it is performed by the approach of carrying out surface roughening mechanically, for example, the approach of carrying out dissolution surface roughening of the front face electrochemically, and the approach of carrying out selective dissolution of the front face chemically. As the mechanical approach, well-known approaches, such as the ball grinding method, a brushing method, the blasting grinding method, and buffing, can be used. The approach immersed in the saturated water solution of the aluminum salt of a mineral acid which is indicated by JP,54-31187,A as the chemical approach is suitable. Moreover, there is the approach of performing according to an alternating current or a direct current in the electrolytic solution which contains acids, such as a hydrochloric acid or a nitric acid, as an electrochemical surface roughening method. Moreover, the electrolysis surface roughening approach using a mixed acid can also be used as indicated by JP,54-63902,A. Since the surface roughening approach which combined mechanical surface roughening which is indicated by especially JP,55-137993,A among such surface roughening approaches, and electrochemical surface roughening has the strong adhesive strength to the base material of an admiration oily skin image, it is desirable. As for the surface roughening by the approach like the above, it is desirable to be given in the range in which the center line surface roughness (Ra) of the front face of an aluminum plate becomes 0.3-1.0 micrometers. Anodizing is performed in order that the aluminum plate by which surface roughening was carried out may raise abrasion resistance by request, after alkali etching processing is carried out using water solutions, such as a potassium hydroxide and a sodium hydroxide, if needed and neutralization processing is carried out further.

[0076] As an electrolyte used for anodizing of an aluminum plate, use of the various electrolytes which form a porosity oxide film is possible, and, generally a sulfuric acid, a hydrochloric acid, oxalic acid, chromic acids, or those mixed acids are used. The concentration of those electrolytes is suitably decided according to an electrolytic class. Since the processing conditions of anodic oxidation change variously with the electrolyte to be used, it cannot generally specify, but generally, if electrolytic concentration is 5-70 degrees C, current density 5 - 60 A/dm<sup>2</sup>, electrical potential differences 1-100V, and the range for 10 seconds - electrolysis time amount 5 minutes, it is suitable for a 1 - 80 mass % solution and solution temperature. the amount of oxide films formed -- 1.0 - 5.0 g/m<sup>2</sup> -- especially -- 1.5 - 4.0 g/m<sup>2</sup> it is -- things are desirable. If there are few amounts of an anodic oxide film than 1.0 g/m<sup>2</sup>, print durability is inadequate, or a blemish becomes easy to be attached.

[0077] The approach of anodizing the phosphoric acid indicated also among these anodizing by the approach and U.S. Pat. No. 3,511,661 official report which are anodized with high current density in the sulfuric acid indicated by especially the British patent No. 1,412,768 official report as an electrolytic bath is desirable. In order to secure adhesion with an image recording layer, electrification processing may be performed by the approach that a plastics base material is well-known before spreading. When using a plastics base material as a base material used for this invention, a hydrophilic layer may be applied and a front face may be made into a hydrophilic property. The hydrophilic layer which comes to apply the coating liquid which contains the colloid of the oxide of at least one element chosen from beryllium, magnesium, aluminum, silicon, titanium, boron, germanium, tin, a zirconium, iron, vanadium, antimony, and transition metals or a hydroxide as a hydrophilic layer is desirable. The hydrophilic layer which comes to apply the coating liquid containing the colloid of the oxide of silicon or a hydroxide especially is desirable.

[0078] [Platemaking and printing] Next, the platemaking approach of this negative for the lithography

versions is explained. Image recording is performed by the image recording according [ this negative for the lithography versions ] to direct heat drawing means, such as a heat head, or the optical image record by imagewise exposure in heat mode. In the optical image record by imagewise exposure in heat mode, exposure of light-and-heat conversion molds, such as high illuminance flash plate light, such as solid state laser or semiconductor laser, and a xenon electric-discharge lamp, infrared lamp exposure, etc. which emit infrared radiation with a wavelength of 760-1200nm, can be used.

[0079] Any of a field exposure method and a scanning mode are sufficient as the writing of an image. In the case of the former, they are an infrared exposure method and the method which a short-time light of a high illuminance of a xenon electric-discharge lamp is irradiated [ method ] on a negative, and generates heat by light and thermal conversion. Although desirable light exposure changes also with the illuminances in using the field exposure light sources, such as an infrared ray lamp, it is desirable that the field exposure reinforcement before becoming irregular by the image for printing is the range of 0.1 - 10 J/cm<sup>2</sup>, and it is usually more desirable that it is the range of 0.1 - 1 J/cm<sup>2</sup>. When a base material is transparent, it can also expose through a base material from the background of a base material. As for the exposure time, it is desirable to choose an exposure illuminance so that 0.01 - 1msec and the desirable exposure reinforcement above-mentioned by the exposure of 0.01 - 0.1msec may be obtained. When irradiation time is long, it will be necessary to make exposure reinforcement increase from the competition relation between the generation rate of heat energy, and the diffusion rate of the generated heat energy.

[0080] In the case of the latter, the laser light source containing many infrared components is used, and the method which modulates a laser beam by the image and scans a negative top is held. As an example of the laser light source, semiconductor laser, helium neon laser, a helium cadmium laser, and an YAG laser can be mentioned. A laser output can irradiate by the laser which is 0.1-300W. Moreover, when using a pulse laser, it is desirable 1000W and that peaking capacity irradiates the laser of 2000W preferably. As for the light exposure in this case, it is desirable that the field exposure reinforcement before becoming irregular by the image for printing is the range of 0.1 - 10 J/cm<sup>2</sup>, and it is more desirable that it is the range of 0.3 - 1 J/cm<sup>2</sup>. When a base material is transparent, it can also expose through a base material from the background of a base material.

[0081] A printing machine can be equipped without processing beyond it with the negative for lithography of this invention by which image exposure was carried out, and it can be printed in the usual procedure using ink and dampening water. Moreover, it is also possible to expose these negatives for lithography with the laser carried in the printing machine after attaching on a printing machine cylinder as indicated by Japanese JP,2938398,B, and to attach and carry out on-board development of dampening water or the ink after that. Moreover, after these negatives for lithography carry out development which uses water or a suitable water solution as a developer, they can also be used for printing.

[0082]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention to a detail, this invention is not limited to these.

[The synthetic examples 1-6 and the example of comparison composition]

Synthetic example 1 <production of polymer particle A> polystyrene-g-polyacrylic acid t-butyl methacrylate 100g, 2-mercaptoethanol 0.8g, azobisisobutironitorirul.2g, and THF900g were put into the 3 Thu openings flask, and the temperature up was carried out to 60 degrees C, pouring in nitrogen. The reaction solution was fed into water / methanol =1 / 1 (v/v) mixed solvent after about 6-hour churning after that, and reprecipitation purification was performed. Next, hydroxyl end t-butyl methacrylate oligomer 80g [ which was obtained by doing in this way ], p-vinylbenzyl chloride 860.8g, 316.5g [ of potassium hydroxides ], DMF1920g, 1920g [ of water ], and tetrabutyl phosphonium star's picture 12.5g was put into the 3 Thu openings flask, filtration was performed after 72-hour churning at 30 degrees C, the filtrate was fed into water / methanol =1 / 1 (v/v) mixed solvent, and reprecipitation purification was performed. Next, Pori (t-butyl methacrylate) macro monomer 50g obtained by doing in this way, styrene 75g, azobisisobutironitorirul.5g, and ethanol 500g were put into the 3 Thu openings flask, and the temperature up was carried out to 60 degrees C, pouring in nitrogen. The water-dispersion

polymer particle A which added 20ml of 5 convention hydrochloric acids, and carried out the graft of the polyacrylic acid to the polystyrene front face was created after 48-hour churning after that. Thus, the solid content concentration of the obtained dispersion liquid was 11.5%, and mean particle diameter was 0.82 micrometers.

[0083] Having put synthetic example 2 <production of polymer particle B> polystyrene-g-polyethylene-glycol methacryloyl end polyethylene-glycol (Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make, Mn=1000) 240g, styrene 500g, azobisisobutironitoriru0.8g, 800ml [ of water ], and ethanol 800ml into the 3 openings flask, and pouring in nitrogen, dialysis filtration after 24-hour churning was performed at 60 degrees C, and the unreacted monomer was removed and refined. Thus, the solid content concentration of the water-dispersion polymer particle B dispersion liquid which carried out the graft of the obtained polyethylene glycol was 13.5%, and mean particle diameter was 0.35 micrometers.

[0084] After dissolving synthetic example 3 <production of polymer particle C> polymethyl acrylate-g-polyacrylamide acrylamide 30g in ethanol 70g, adding 3.8g of 3-mercaptopropionic acid and carrying out a temperature up to 60 degrees under nitrogen-gas-atmosphere mind, azobisisobutironitoriru300mg was added and it was made to react at 60 degrees for 6 hours. The depositing white solid-state was filtered after reaction termination. When it washed enough and furthermore filtered and dried with the methanol, the polyacrylamide of an end carboxylic acid was obtained. End carboxylic-acid polyacrylamide 20g was dissolved in DMSO62.3g, hydroquinone 62.4mg and glycidyl methacrylate 6.71g were added, N and N-dimethyl dodecyl amine 504mg was added to 130 degrees after the temperature up under nitrogen-gas-atmosphere mind, and it reacted at 130 degrees for 7 hours. It dried after reprecipitation with the acetone and methacryloyl end polyacrylamide was obtained. Next, methacryloyl end polyacrylamide macro monomer 3g obtained by doing in this way and methyl acrylate 4.5g were dissolved in ethanol 100g and 100g of water, and the initiator 2 and the solution which dissolved 2'-azobis [2-(2-imidazoline-2-IRU) propane] 110mg in 20g of water were reacted at 75 more degrees after dropping over about 2 hours for 5.5 hours by 75 degrees under nitrogen-gas-atmosphere mind. Thus, the water-dispersion polymer particle C which carried out the graft of the polyacrylamide to the polymethyl acrylate front face was created. The solid content concentration of these dispersion liquid was 12.2%, and mean particle diameter was 0.20 micrometers.

[0085] It changed to the acrylamide used in the example 3 of synthetic example 4 <production of polymer particle D> polymethylmethacrylate-g-poly acrylic acetamide composition, and the methacryloyl end poly acrylic acetamide was obtained like the synthetic example 3 except having used the acrylic acetamide. Next, methacryloyl end PORIAKURIRU acetamide macro monomer 3g obtained by doing in this way and methyl methacrylate 4.5g were dissolved in ethanol 100g and 100g of water, and the initiator 2 and the solution which dissolved 2'-azobis [2-(2-imidazoline-2-IRU) propane] 110mg in 20g of water were reacted at 75 more degrees after dropping over about 2 hours for 5.5 hours by 75 degrees under nitrogen-gas-atmosphere mind. Thus, the water-dispersion polymer particle D which carried out the graft of the poly acrylic acetamide to the polymethylmethacrylate front face was created. The solid content concentration of these dispersion liquid was 11.8%, and mean particle diameter was 0.23 micrometers.

[0086] It changed to the acrylamide used in the example 3 of synthetic example 5 <production of polymer particle E> polymethylmethacrylate-g-PVP composition, and the methacryloyl end polyvinyl pyrrolidone was obtained like the synthetic example 3 except having used 1-vinyl-2-pyrrolidinone. Next, methacryloyl end polyvinyl-pyrrolidone macro monomer 3g obtained by doing in this way and methyl methacrylate 4.5g were dissolved in ethanol 100g and 100g of water, and the initiator 2 and the solution which dissolved 2'-azobis [2-(2-imidazoline-2-IRU) propane] 110mg in 20g of water were reacted at 75 more degrees after dropping over about 2 hours for 5.5 hours by 75 degrees under nitrogen-gas-atmosphere mind. Thus, the water-dispersion polymer particle E which carried out the graft of the polyvinyl pyrrolidone to the polymethylmethacrylate front face was created. The solid content concentration of these dispersion liquid was 12.3%, and mean particle diameter was 0.55 micrometers.

[0087] Synthetic example 6 <production of polymer particle F> polystyrene-g-Pori (4-vinyl-N-n-butyl pyridinium bromide)

4-vinylpyridine 20g, 2-mercaptoethanol 1.0g, azobisisobutyronitrile 0.3g, and THF 900g were put into the 3 l opening flask, and the temperature up was carried out to 60 degrees C, pouring in nitrogen. The reaction solution was fed into the ether solvent after about 6-hour churning after that, reprecipitation purification was performed, and the vinylpyridine oligomer of an end hydroxyl group was obtained. Then, the Pori (4-vinyl-N-n-butyl pyridinium bromide) macro monomer of end styryl was obtained by forming 4 class, adding the vinylbenzyl chloride of further 5 time equivalence, the potassium hydroxide of 10 time equivalence, and the tetrabutyl phosphonium salt's picture of the amount of catalysts, and making it react at a room temperature for 72 hours by making this oligomer react 70 degrees among DMF with n-butyl salt's picture for 24 hours. Above-mentioned macro monomer 3g and styrene 7g were dissolved in ethanol 40g and 10g of water, an initiator 2 and 2'-azobis [2-(2-imidazoline-2-IRU) propane] 1g were added, and it reacted at 60 degrees under nitrogen-gas-atmosphere mind for 48 hours. Thus, the water-dispersion polymer particle F which carried out the graft of the 4th class-ized polyvinyl pyridine to the polystyrene front face was created. The solid content concentration of these dispersion liquid was 10.6%, and mean particle diameter was 0.24 micrometers.

[0088] They are allyl compound methacrylate / methyl methacrylate copolymer (copolymerization mole-ratios 70/30, mass mean molecular weight 15000) 6.0g, and BAIONIN A-41C as a synthetic example 7 (polymer particle for comparison) oil-phase component. After dissolving 0.1g in 18.0g of ethyl acetate, it mixed in 36.0g of 4% water solutions of PVA205 of an aqueous-phase component, and emulsification distribution was carried out for 10 minutes by 10000rpm with the homogenizer. Then, ethyl acetate was evaporated, adding 24g of water and agitating for 90 minutes at 60 degrees C. The solid content concentration of the obtained particle dispersion liquid was 13.5 mass %. Moreover, mean particle diameter was 0.2 micrometers.

[0089] To example 1 <production of aluminum base material> 99.5 mass % aluminum, after having used 0.3 mass % and silicon for 0.03 mass % and iron, using [ copper / 0.01 mass % and titanium ] the 20 mass % aqueous suspension and the rotation nylon brush (6, 10-nylon) of PAMISUTON (product made from the Kioritz ceramic industry) of 400 meshes for the 0.1 mass % thickness rolled plate of 0.24mm of the aluminum material of JISA105 to contain and graining the front face, it often washed with water. Next, after being immersed in the 10 mass % sodium-hydroxide water solution for 60 seconds and etching into it at 70 degrees C, it rinsed with the stream. Furthermore, backwashing by water was neutralized and carried out in the 20 mass % nitric-acid water solution. The ratio of quantity of electricity performed [ in the 1.0 mass % nitric-acid water solution (aluminium nitrate 0.5 mass % content) ] the electrolysis surface roughening process using the current of a square wave alternation wave of quantity of electricity 160 clone / conditions of dm<sup>2</sup> at the time of 0.9 and an anode plate at the time of cathode [ as opposed to quantity of electricity for the obtained aluminum plate ] at the time of the electrical potential difference of 12.7 volts, and an anode plate at the time of an anode plate. The surface roughness of the obtained substrate was 0.6 micrometers (Ra display). It rinsed, after being immersed for 30 seconds into the 40-degree C 1 mass % sodium-hydroxide water solution and etching following this processing. Next, it was immersed for 1 minute into the sulfuric-acid water solution of 55 degrees C and 30 mass %. Furthermore, anodizing was performed so that anodic oxide film mass might serve as 2.5g/dm<sup>2</sup> using a direct current in a 35-degree C sulfuric-acid 20 mass % water solution (aluminum 0.8 mass % content). This was rinsed, it dried and the base material was produced.

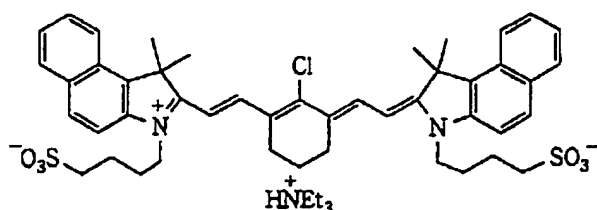
[0090] The drainage system coating liquid which consists of the <painting of image recording layer> following presentation was prepared, on said aluminum base material, it applied so that the amount of desiccation membraneous qualities might become 1.0 g/m<sup>2</sup> in a bar coating machine, and subsequently it dried for 2 minutes at 60 degrees C in oven.

(Image recording layer coating liquid presentation)

Polymer particle A 826g The following infrared light absorption color (1) 5.0g Water 169g [0091]

Infrared absorption color (1)

[Formula 5]



[0092] <Image formation and printing> the lithography version which was obtained by doing in this way and in which development on board is possible In trend setter by Creo Co., Ltd. 3244VFS which carried water cooling type 40W infrared semiconductor laser After exposing on condition that output 9W, outside drum rotational frequency 105rpm, printing plate energy 200 mJ/cm<sup>2</sup>, and resolution 2400dpi, After attaching in the cylinder of Huy Dell Berg printing machine SOR-M and supplying dampening water, without processing, ink was supplied and it printed by supplying paper further. about all the printing versions, development on board should be made satisfactory and wait for 20,000 sheets -- there is no printing dirt and quality printed matter was obtained.

[0093] The polymer particle A of two to example 6 example 1 was respectively changed into polymer particle B-F, and the negative for lithography was produced like the example 1. Subsequently, as a result of performing image formation and printing evaluation similarly, development on board is made problematic about no printing versions, there is no printing dirt to 20,000 sheets, and quality printed matter was obtained.

[0094] The polymer particle A of example of comparison 1 example 1 was changed into the polymer particle for a comparison, and the negative for lithography was produced like the example 1. Subsequently, as a result of performing image formation and printing evaluation similarly, development on board was inadequate, the greasing by an image formation layer component remaining occurred, and good printed matter was not obtained.

[0095]

[Effect of the Invention] On a base material, the image recording layer which consists of a hydrophobicity-ized precursor particle substantially is prepared. The negative for lithography of this invention with which this hydrophobicity-ized precursor is the polymer particle which has a hydrophilic graft chain on a front face, and an image is preferably formed of the optical exposure in heat mode It combines the simplicity that it is able to equip a printing machine directly and to engrave only in an operation of heat without needing a development for it to be able to engrave, and epicritic [ with little printing dirt on a printing side ]. Although a light-and-heat conversion agent may be included in which configuration layer, especially an effect of the invention becomes remarkable by making it contain in an image recording layer.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The negative for lithography with which this hydrophobicity-ized precursor is characterized by being the polymer particle which has a hydrophilic graft chain on a front face by the image recording layer of the hydrophilic property which turns into hydrophobicity with the heat formed on the base material consisting of a hydrophobicity-ized precursor substantially.

[Claim 2] The negative for lithography according to claim 1 characterized by containing a light-and-heat conversion agent in at least one of an image recording layer and the adjacent layers.

[Claim 3] The negative for lithography according to claim 1 or 2 characterized by containing a light-and-heat conversion agent in a hydrophobic precursor.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-154279

(P2002-154279A)

(43) 公開日 平成14年5月28日 (2002.5.28)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I          | テ-コ-ト* (参考)     |
|---------------------------|-------|--------------|-----------------|
| B 4 1 N 1/14              |       | B 4 1 N 1/14 | 2 H 0 2 5       |
| G 0 3 F 7/00              | 5 0 3 | G 0 3 F 7/00 | 5 0 3 2 H 0 9 6 |
| 7/004                     | 5 0 5 | 7/004        | 5 0 5 2 H 1 1 4 |
|                           | 5 2 1 |              | 5 2 1           |
| 7/032                     |       | 7/032        |                 |

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-352908 (P2000-352908)

(22) 出願日 平成12年11月20日 (2000. 11. 20)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 星 聡

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 川村 浩一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷用原板

(57) 【要約】

【課題】 現像処理を必要としないで簡易に製版でき、直接に印刷機に装着して製版することも可能な、しかも印刷面上の印刷汚れも少なく、画像記録層の膜強度が強く耐刷性に優れたヒートモード型の平版印刷用原板を提供すること。

【解決手段】 支持体上に、実質的に疎水性化前駆体粒子からなる画像記録層を設け、該疎水性化前駆体が、表面に親水性グラフト鎖を有するポリマー微粒子であって、好ましくはヒートモードの光照射によって画像が形成される本発明の平版印刷用原板。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に設けられた熱により疎水性となる親水性の画像記録層が、実質的に疎水性化前駆体からなり、該疎水性化前駆体が表面に親水性グラフト鎖を有するポリマー微粒子であることを特徴とする平版印刷用原板。

【請求項2】 光熱変換剤を画像記録層及び隣接層の少なくとも一つに含有することを特徴とする請求項1に記載の平版印刷用原板。

【請求項3】 光熱変換剤を疎水性前駆体中に含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の平版印刷用原板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、現像不要で耐刷性に優れた平版印刷用原板に関する。より詳しくは、ヒートモードの画像記録によって製版できて、かつデジタル信号に基づいた走査露光による画像記録も可能であり、しかも現像することなく印刷機に装着して製版・印刷することが可能な平版印刷用原板に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、平版印刷版は、印刷過程でインクを受容する親油性の画像部と湿し水を受容する親水性の非画像部とからなる。このような平版印刷版用原板としては、従来から、親水性支持体上に親油性の感光性樹脂層を設けたPS版が広く用いられている。

【0003】一方、画像情報をコンピュータを用いて電子的に処理、蓄積、出力する、デジタル化技術が広く普及してきたのに伴い、このようなデジタル化技術に対応した新しい画像出力方式が種々実用されるようになってきている。その一つに、レーザ光のような高収束性の輻射線にデジタル化された画像情報を担持してこの光で原板を走査露光し、リスフィルムを介することなく、直接印刷版を製造するコンピュータ・トゥ・プレート技術が目ざされている。したがって、この目的に適應した印刷版用原板を得ることが重要な技術課題となっている。

【0004】最近、半導体レーザ、YAGレーザ等の固体レーザで高出力のものが安価に入手できるようになってきたことから、デジタル化技術に組み込みやすいこれらのレーザを走査露光による画像記録手段として用いて印刷版を製造する製版方法が有望視されるようになってきている。従来方式の製版方法では、感光性原板に低～中照度の像様露光を与えて光化学反応による原板面の像様の物性変化によって画像記録を行っているが、高出力レーザを用いた高パワー密度の露光を用いる方法では、露光領域に瞬間的な露光時間の間に大量の光エネルギーを集中照射して、光エネルギーを効率的に熱エネルギーに変換し、その熱により化学変化、相変化、形態や構造の変化などの熱変化を起こさせ、その変化を画像記録に利用

する。つまり、画像情報はレーザ光などの光エネルギーによって入力されるが、画像記録は熱エネルギーによる反応によって記録される。通常、このような高パワー密度露光による発熱を利用した記録方式はヒートモード記録と呼び、光エネルギーを熱エネルギーに変えることを光熱変換と呼んでいる。

【0005】ヒートモード記録手段を用いる製版方法の大きな長所は、室内照明のような通常の照度レベルの光では感光せず、また高照度露光によって記録された画像は定着が必須ではないことにある。つまり、画像記録にヒートモード感材を利用すると、露光前には室内光に対して安全であり、露光後にも画像の定着は必須ではない。従ってヒートモード記録を利用すれば、コンピュータ・トゥ・プレート方式にも展開し易い平版印刷版用原板を得ることも可能となると期待される。

【0006】ヒートモード記録に基づく平版印刷版の好ましい製造法の一つとして、親水性の基板上に疎水性の画像記録層を設け、画像状にヒートモード露光し、疎水性層の溶解性・分散性を変化させ、必要に応じて湿式現像により非画像部を除去する方法が提案されている。例えば、特公昭46-27919号公報には、親水性支持体上に、熱により溶解性が向上する、糖類やメラミンホルムアルデヒド樹脂等を含有する記録層を設けた原板をヒートモード記録することによって、印刷版を得る方法が開示されている。この開示技術をはじめ、従来開示されているヒートモード記録の簡易製版技術は、一般に感熱性が十分でないため、ヒートモード走査露光に対しては、感度が不十分であり、したがって照射部と非照射部の疎水性／親水性のディスクリミネーション、即ち、識別性も小さく、それらが実用性の制約となっていた。

【0007】その解決の手段として、高出力のレーザ光の照射によって熱的作用によって照射部の画像層を熱飛散させて除去する（アブレーションと呼ばれる）方法も例えば、WO98/40212号、WO98/34796号及び特開平6-199064号公報などに開示されている。この方法は、たしかに完全に熱飛散が行われた照射領域と非照射領域との識別性は大きいですが、飛散物による装置の汚れ、印刷面の汚れが装置の稼働と印刷品質を損なう上に、しばしば照射光の熱が画像記録層の深部に及ばず、支持体に近い画像層底部が飛散しないで残る残膜という現象があり、残膜があれば本来の識別性が発揮されず印刷品質を低下させるので、その対策が望まれている。

【0008】この欠点を回避する技術として、ヒートモードの光照射による画像形成であってもアブレーションによらないで、表面の親水性・疎水性の度合の熱による変化、すなわち極性変化を利用する簡易製版方法として、例えば、疎水性ワックスやポリマーラテックスなどの熱可塑性ポリマーを親水層に添加して、熱により表面へ相分離させて疎水化する方法が特公昭44-2295

7号、特開昭58-199153号、US3,168,864号、WO99/4974号公報などで提案され、識別性改善手段の一つの方向が示唆されている。日本特許2938397号公報には、親水性バインダーポリマー中に熱可塑性疎水性重合体の微粒子を分散させた感光層を親水性支持体上に設けた平版印刷用原板が開示されている。この公報には、該平版印刷用原板に赤外線レーザー露光を行なって熱可塑性疎水性重合体の微粒子を熱により合体させて画像形成した後、印刷機シリンダー上に取り付け、湿し水及びインキにより機上現像できることが記載されている。また、特開平9-127683号公報及びWO99-10186号公報にも熱可塑性微粒子を熱によって合体させた後、機上現像により印刷版を作製することが記載されている。しかし、これらの開示技術は識別性が不足していること、熱融解感度が十分高くないこと、さらに親水性が不足して印刷汚れが懸念されることなどにより改善が望まれている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】画像部と非画像部の十分な識別性は、印刷汚れや着肉性などの印刷品質と耐刷性の両面の向上に直結する基本的な重要特性であり、したがって識別性と製版作業の簡易性とを併せ有する製版方法、とりわけ、識別性が高く、感度が十分で、現像処理が不要で、かつヒートモードで製版でき、印刷時の耐刷性及び着肉性に優れる方法の開発が望まれている。

【0010】本発明者らは、上記の要請に応える手段として、熱の作用によって疎水性を発現する粒子（疎水性前駆体）を含む層にヒートモードの光照射を行うと照射領域の極性が変化することを利用した画像形成方法を提案した（特願2000-6970）。この方法は、アブレーションによって記録する前記の方法の欠陥が解消し、かつ製版の簡易性と画像／非画像の識別性とを両立させた方法であるが、識別性は、印刷汚れ、耐刷性、着肉性などの印刷特性の各面にわたって重要な品質特性であるので、製版工程の簡易性ととともに更なる向上が望まれている。

【0011】本発明の目的は、疎水性化前駆体を用いて簡易性と識別性を高めたヒートモードの上記製版方式の一層の性能向上を図ることである。すなわち、本発明の目的は、現像処理を必要としないで、簡易に製版できて、直接に印刷機に装着して製版することも可能であって、しかも良好な機上現像性を有し、印刷面上の印刷汚れと耐刷性において一層の向上が図られたヒートモード型の平版印刷用原板を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題に対して疎水性化前駆体を含有する親水性の画像記録層における前駆体粒子と結着剤との分散安定化手段を鋭意検討し、前駆体粒子表面に一種の修飾を施して照射領域の顕著な疎水性化に顕著な効果を見出すとともに非

照射部の汚れ防止手段について種々の探索を行ない、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、以下の通りである。

【0013】1. 支持体上に設けられた熱により疎水性となる親水性の画像記録層が、実質的に疎水性化前駆体からなり、該疎水性化前駆体が表面に親水性グラフト鎖を有するポリマー微粒子であることを特徴とする平版印刷用原板。

【0014】2. 光熱変換剤を画像記録層及び隣接層の少なくとも一つに含有することを特徴とする上記1に記載の平版印刷用原板。

【0015】3. 光熱変換剤を疎水性前駆体中に含有することを特徴とする上記1又は2に記載の平版印刷用原板。

【0016】疎水性化前駆体は、熱の作用で熱融解、熱破壊、熱架橋、熱分解などによって近傍を疎水性化する粒子分散物を指している。本発明の平版印刷用原板の特長は、疎水性化前駆体にある。本発明に係る疎水性化前駆体の特長は、表面に親水性グラフト鎖を有している、熱可塑性、熱架橋性又は熱反応性のポリマー微粒子であることと、結着剤が無くても塗膜形成が可能であること、非画像部の機上現像性が優れることであり、以下に述べるようにこれらの特徴が本発明の効果を発現している。

【0017】親水性グラフト鎖は、親水性ポリマー鎖の末端がポリマー微粒子（疎水性化前駆体）表面に結合されているグラフト基であって、このグラフト鎖によって疎水性化前駆体粒子同士が強固に相互作用しており、結着剤が無い系であるにも拘わらず、画像記録層の機械的な強度が維持される。さらに画像記録層にヒートモードの像様光照射を行うと、被照射領域の疎水性化前駆体は熱融解してインク受容性の疎水性表面を形成するが、その場合も像様の疎水性領域の境界部分は、グラフト鎖によって親水性支持体との結合を維持している。

【0018】画像記録層が、実質的に結着剤を含んでいないので製版後の印刷過程では、結着剤が親水性支持体に残存することなく、インキ汚れが発生しないので、画像部と非画像部の識別性が高く、優れた印刷品質を実現できることである。とくに、画像記録層の非画像部は、印刷の際に湿し水及び／又はインキによって除去することができ、この態様をとる場合は、非画像部は支持体の親水性のアルミニウム基板そのものであって、識別効果が一層高められる。

【0019】本発明の印刷用原板は、ヒートモードの画像記録を行なうので、光熱変換剤を含んでいるが、光熱変換剤は画像記録層、隣接層又は支持体のいずれか一つ以上に含ませることができ、画像記録層に含ませる場合は、疎水性化前駆体に内包させることも可能である。画像記録層が結着剤を実質的に含んでいないので、熱の利用効率すなわち感度が高く、かつその熱の作用を受けた

部分では、疎水性化前駆体の熱融着物が像様疎水性領域を形成し、識別性に優れた印刷品質を実現する。しかも、単に熱印加のみで極性が変換されてインキ受容性となって印刷画面ができるので、製版工程は、現像処理を必要としない簡易なものである。さらに非画像部における親水性の基板（画像記録層を湿し水などで除去した場合）又は親水性グラフト鎖で互いに結合した疎水性化前駆体粒子（画像記録層を除去しない場合）の親水性表面と、画像部における親水性グラフト鎖で支持体に固定された熱融着領域と、によって識別性が向上し、しかも耐印刷性も十分に維持されて、本発明の目的を満たした印刷用原板を実現している。さらにこのような簡易な操作で製版できることが機上現像性を良好にしている。上記の説明から明らかなように、本発明の平版印刷用原板を用いる特に好ましい印刷方法は、湿し水及び／又はインキによって非画像領域の画像記録層を除去して印刷を行なう方法である。

#### 【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

（画像記録層）本発明において、画像記録は像様分布をもつ熱の作用によって行なわれる。画像記録層への熱の適用は、熱ヘッドを用いる直接描画と光熱変換性の光の像様照射（ヒートモード）の描画とのいずれであっても可能である。前者の場合、印刷用原板には光熱変換剤を含まなくても良い。後者すなわちヒートモードの光照射による場合は、光熱変換剤を印刷用原板中に含有している。光熱変換剤は、画像記録層、隣接層（例えばオーバーコート層や下塗り層）あるいは支持体中の少なくとも一つに含ませることができる。好ましい態様は、画像記録層への添加であり、疎水性化前駆体への伝熱効率が高い点で有利であるが、さらにその下に設けられた下塗り層にも添加することによって熱利用効果を一層高めることも好ましい。また、光熱変換剤を画像記録層に含有させる場合は、結着剤の親水性媒質中に含有させてもよいが、別の態様としては疎水性化前駆体粒子中に含有させてもよい。

【0021】本発明の印刷用原板の構成と作用を図1の模式図によってさらに説明する。図1は、本発明の平版印刷用原板の構成の概略と、これを用いて刷版を作製する過程とを示す模式図である。図1の左側に示した本発明の印刷用原板1は、支持体2と、その上に設けられた画像記録層4からなる。画像記録層4は、実質的に疎水性化前駆体6からなる親水性層であって、「実質的」とは、塗布用助剤、光熱変換剤あるいはその他の必要に応じて加えられる添加成分及びそれらを共存させるための最小限（多くても5質量%）の結着剤を含む親水性層の場合も、本発明における画像構成層に含まれることを意味している。疎水性化前駆体6は、表面に親水性グラフト鎖8を有するポリマー微粒子からなる。疎水性化前駆

体6のポリマー微粒子が有している親水性グラフト鎖8が、疎水性化前駆体同士を相互作用させて結着剤を含んでいない画像記録層の膜強度を維持している。なお、図1において、光熱変換剤5を添加することも、本発明の典型的な態様ではあるが、本発明に必須の構成ではない。

【0022】図1の右側に示した印刷版11は、左側の原板1の上方に矢印で示したレーザー光7の照射によって疎水性化前駆体6が熱融解して熱融着層15となり、画像記録層の被照射領域表面に疎水性領域を形成していることを示している。熱融着層15は、もとの疎水性化前駆体6のポリマー微粒子が有していた親水性グラフト鎖8を介して親水性支持体に固定された画像領域を形成している。

【0023】図2は、本発明の印刷用原板を用いた特に好ましい態様の印刷方法を示す図である。図2において、左側の図の印刷用原板1及び中央の図の印刷版11は、図1に説明した内容と同じである。右側の図は、印刷機上の刷版21を示している。この態様においては、印刷に際して湿し水及び／又はインキを用いて非画像部の画像記録層を除去しており、従って非画像部の親水性支持体（アルミニウム基板）（図2の場合）がインキ反発領域を形成している。従ってインキ汚れが生じにくく、識別性を高めている。

【0024】以下、画像記録層の構成成分について順次説明する。光熱変換剤は、前記したように隣接層に添加してもよく、画像記録層の必須の構成成分ではないが、この項で説明する。

【0025】（本発明にかかわる親水性グラフト鎖を有する疎水性化前駆体）本発明に係る親水性グラフト鎖が導入されたポリマー微粒子は、一般的にグラフト重合体の合成法として知られている公知の方法を用いて作製することができる。具体的にはグラフト重合体の合成は“グラフト重合とその応用”井手文雄著、昭和52年発行、高分子刊行会、および“新高分子実験2、高分子の合成・反応”高分子学会編、共立出版（株）1995、に記載されている。

【0026】グラフト重合体の合成は基本的に1．幹高分子から枝モノマーを重合させる、2．幹高分子に枝高分子を結合させる、3．幹高分子に枝高分子を共重合させる（マクロマー法）の3つの方法に分けられる。これらの3つの方法のうち、いずれも使用して本発明の親水層を作成することができるがとくに製造適性、膜構造の制御という観点からは3のマクロマー法が優れている。

【0027】マクロマーを使用したグラフトポリマーの合成および微粒子化は前記の“新高分子実験2、高分子の合成・反応”高分子学会編、共立出版（株）1995に記載されている。また山下雄他著“マクロモノマーの化学と工業”アイビーシー1989、緒方直哉ほか監修“機能性超分子の設計と将来展望”シーエムシー19

98にも詳しく記載されている。

【0028】具体的には、親水性モノマーとして、(メタ)アクリル酸若しくはそのアルカリ、アミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ、アミン塩、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-モノメチロール(メタ)アクリルアミド、N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、3-ビニルプロピオン酸若しくはそのアルカリ、アミン塩、ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ、アミン塩、2-スルホエチル(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、アリルアミン若しくはその塩、スルホン酸基あるいはその塩、リン酸あるいはその塩、アミド基、アミノ基、エーテル基といった親水性基を有する親水性モノマーの中から少なくとも一種を使用して文献記載の方法に従い親水性マクロマーを合成することができる。

【0029】本発明で使用される親水性マクロマーのうち特に有用なものは、アクリル酸、メタクリル酸などのカルボキシル基含有のモノマーから誘導されるマクロマー、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスチレンスルホン酸、およびその塩のモノマーから誘導されるスルホン酸系マクロマー、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミドなどのN-ビニルカルボン酸アミドモノマーから誘導されるアミド系マクロマー、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、グリセロールモノメタクリレートなどの水酸基含有モノマーから誘導されるマクロマー、メトキシエチルアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレートなどのアルコキシ基もしくはエチレンオキシド基含有モノマーから誘導されるマクロマーである。またポリエチレングリコール鎖もしくはポリプロピレングリコール鎖を有するモノマーも本発明のマクロマーとして有用に使用することができる。

【0030】これらのマクロマーのうち有用な分子量は400~10万の範囲、好ましい範囲は1000~5万特に、好ましい範囲は、1500~2万の範囲である。分子量が400以下では自己分散性のポリマー微粒子を形成できず、また10万以上では主鎖を形成する共重合モノマーとの重合性が悪くなる。これらの親水性マクロマーを合成後、本発明の親水性グラフト鎖が導入されたポリマー微粒子を作成する一つの方法は、水系溶媒中で上記の親水性マクロマーの単独重合または、ポリマー微粒子のコアとなる他のモノマーとの共重合によって得ることが出来る。微粒子の生成機構は、まず、疎水性部分のオリゴマーが核となり、さらにマクロマーの疎水部もコアに凝集して親水性のマクロマー鎖を表面にもつ微粒

子核が生成し、疎水性モノマーを吸収しながら成長する。この方法で得られる水分散性ポリマー微粒子はマクロマー鎖が微粒子表面に集積することから簡便に種々の微粒子合成を可能にしている。

【0031】本発明にかかわる親水性グラフト鎖を有する疎水性化前駆体のコア部分を構成する疎水性で熱融解性のポリマー微粒子は、熱可塑性ポリマー微粒子、熱硬化性ポリマー微粒子、及び熱反応性官能基を有するポリマー微粒子から選ばれる。

【0032】本発明に好適な熱可塑性微粒子ポリマーとしては、1992年1月のResearch Disclosure No. 33303、特開平9-123387号公報、同9-131850号公報、同9-171249号公報、同9-171250号公報およびEP931647号公報などに記載の熱可塑性微粒子ポリマーを好適なものとして挙げる事ができる。具体例としては、エチレン、スチレン、塩化ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルカルバゾールなどのモノマーのホモポリマーまたはコポリマーあるいはそれらの混合物を挙げる事ができる。その中で、より好適なものとして、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルを挙げる事ができる。

【0033】本発明に好適な熱硬化性樹脂としては、フェノール骨格を有する樹脂、尿素系樹脂(例えば、尿素又はメトキシメチル化尿素など尿素誘導体をホルムアルデヒドなどのアルデヒド類により樹脂化したもの)、メラミン系樹脂(例えば、メラミン又はその誘導体をホルムアルデヒドなどのアルデヒド類により樹脂化したもの)、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等を挙げる事ができる。

【0034】好適なフェノール骨格を有する樹脂としては、例えば、フェノール、クレゾールなどをホルムアルデヒドなどのアルデヒド類により樹脂化したフェノール樹脂、ヒドロキシルスチレン樹脂、N-(p-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミドなどのフェノール骨格を有するメタクリルアミド又はアクリルアミド樹脂、及びN-(p-ヒドロキシフェニル)メタクリレートなどのフェノール骨格を有するメタクリレート又はアクリレート樹脂を挙げる事ができる。中でも、特に好ましいのは、フェノール骨格を有する樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂及びエポキシ樹脂である。

【0035】このような微粒子の合成方法としては、これら化合物を非水溶性の有機溶剤に溶解し、これを親水性マクロマーが入った水溶液と混合乳化し、さらに熱をかけて、有機溶剤を蒸発除去して微粒子状に固化させる方法がある。また、熱硬化性樹脂を乳化重合や分散重合などで合成する際に微粒子化してもよい。しかし、これらの方法に限らない。

【0036】本発明に用いる熱反応性官能基を有するポ

リマー微粒子は、重合反応を行うエチレン性不飽和基（例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基など）、付加反応を行うイソシアネート基もしくはそのブロック体及びその反応相手である活性水素原子を有する官能基（例えば、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基など）、同じく付加反応を行うエポキシ基及びその反応相手であるアミノ基、カルボキシル基もしくはヒドロキシル基、縮合反応を行うカルボキシル基とヒドロキシル基もしくはアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物とアミノ基もしくはヒドロキシル基などを挙げるができる。しかし、化学結合が形成されるならば、どのような反応を行う官能基でも良い。

【0037】本発明の画像記録層に用いる熱反応性官能基を有する微粒子ポリマーとしては、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、イソシアネート基、酸無水物およびそれらを保護した基を有するものを挙げるができる。これらの官能基のポリマー粒子への導入は、重合時に行う方が好ましいが、重合後に高分子反応を利用して行ってもよい。

【0038】重合時に導入する場合は、これらの官能基を有するモノマーを乳化重合あるいは懸濁重合することが好ましい。そのような官能基を有するモノマーの具体例として、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、ビニルメタクリレート、ビニルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、2-イソシアネートエチルメタクリレートあるいはそのアルコールなどによるブロックイソシアネート、2-イソシアネートエチルアクリレートあるいはそのアルコールなどによるブロックイソシアネート、2-アミノエチルメタクリレート、2-アミノエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、2官能アクリレート、2官能メタクリレートなどを挙げるができるが、これらに限定されない。これらのモノマーと共重合可能な、熱反応性官能基をもたないモノマーとしては、例えば、スチレン、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アクリロニトリル、酢酸ビニルなどを挙げるができるが、熱反応性官能基をもたないモノマーであれば、これらに限定されない。熱反応性官能基の導入を重合後に行う場合に用いる高分子反応としては、例えば、WO96-34316号公報に記載されている高分子反応を挙げるができる。これらの熱反応性官能基を有するポリマー微粒子の凝固温度は、70℃以上が好ましいが、経時安定性を考えると100℃以上がさらに好ましい。

【0039】上記の熱可塑性、熱硬化性あるいは熱反応性ポリマーをコアとする微粒子の平均粒径は、0.01~20μmが好ましいが、その中でも0.05~10μmがさらに好ましく、特に0.1~5.0μmが最適で

ある。この範囲内で良好な解像度および経時安定性が得られる。これらのポリマー微粒子の添加量は、画像記録層固形分の70質量%以上が好ましく、80質量%以上がさらに好ましく、ポリマー微粒子のみで構成された層であってもよい。

【0040】（結着剤）本発明の印刷用原板は、画像記録層に結着剤を含まないか、含んでいても必要最小限であることによって識別性や簡易性などの特徴を発現している。しかし、光熱変換剤やその他の成分を画像記録層に包含させるために、少量の結着剤を用いることができる。その場合の結着剤の量は、疎水性前駆体の添加量の5質量%以下である。好ましい結着剤としては、親水性樹脂あるいはゾルゲル変換によって形成されるゲル状構造の親水性金属酸化物が好ましい。親水性樹脂としては、例えばヒドロキシル、カルボキシル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、アミノ、アミノエチル、アミノプロピル、カルボキシメチルなどの親水基を有する高分子が好ましい。

【0041】親水性樹脂の具体的として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、カルボキシメチルセルロースおよびそのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム、酢酸ビニルマレイン酸コポリマー類、スチレンマレイン酸コポリマー類、ポリアクリル酸類およびそれらの塩、ポリメタクリル酸類およびそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシエチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ポリエチレングリコール類、ヒドロキシプロピレンポリマー類、ポリビニルアルコール類、ならびに加水分解度が少なくとも60質量%、好ましくは少なくとも80質量%の加水分解ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、メタクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、N-メチロールアクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー等を挙げるができる。

【0042】又、上記親水性樹脂を架橋して用いてもよく、架橋剤としては、グリオキサール、メラミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂などのアルデヒド類、N-メチロール尿素やN-メチロールメラミン、メチロール化ポリアミド樹脂などのメチロール化合物、ジビニルスルホンやビス(β-ヒドロキシエチルスルホン酸)などの活性ビニル化合物、エピクロロヒドリンやポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリアミド、ポリアミン、エピクロロヒドリン付加物、ポ

リアミドエピクロロヒドリン樹脂などのエポキシ化合物、モノクロル酢酸エステルやチオグリコール酸エステルなどのエステル化合物、ポリアクリル酸やメチルビニルエーテル/マレイン酸共重合体などのポリカルボン酸類、ホウ酸、チタニルスルフェート、Cu、Al、Sn、V、Cr塩などの無機系架橋剤、変性ポリアミドポリイミド樹脂などが挙げられる。その他、塩化アンモニウム、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤等の架橋触媒を併用できる。

【0043】(光熱変換剤)本発明の印刷用原板は、画像記録層、隣接層(下塗り層やオーバーコート層)及び支持体の少なくとも一つに、光を吸収し発熱する光熱変換剤を含有させる。光熱変換剤として用いることのできる物質としては、光を吸収して熱に変換して放出するものであれば特に制限はなく、従来から公知のものであれば使用できる。紫外から近赤外にわたる波長領域において光の波長を有効に吸収し効率よく熱エネルギーに変換できる色素が好ましく用いられる。本発明の特に好ましい態様では半導体レーザー光照射により発熱させるため600nmから2000nmに吸収極大を示し、可視域での吸収がないもしくは小さい近赤外吸収剤や、吸収極大はなくても上記領域で吸収した光を熱に変換し得る金属微粒子、金属化合物微粒子あるいは炭素微粒子が好ましい。

【0044】顔料としては、市販の顔料およびカラーインデックス(C.I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)に記載されている赤外吸収性の顔料が利用できる。

【0045】顔料の種類としては、黒色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレンおよびペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。

【0046】これら顔料は、表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、親水性樹脂や親油性樹脂を表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シリカゾル、アルミナゾル、シランカップリング剤やエポキシ化合物、イソシアナート化合物等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)及び「最新顔料応用技

術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。これらの顔料中、赤外線を吸収するものが、赤外線を発光するレーザーでの利用に適する点で好ましい。かかる赤外線を吸収する顔料としてはカーボンブラックが好ましく、水溶性あるいは親水性の樹脂と分散しやすく、かつ親水性を損わないように親水性樹脂やシリカゾルで表面がコートされたカーボンブラックが特に好ましい。顔料の粒径は0.01 $\mu$ m~1 $\mu$ mの範囲にあることが好ましく、0.01 $\mu$ m~0.5 $\mu$ mの範囲にあることが更に好ましい。

【0047】染料としては、市販の染料および文献(例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊、「化学工業」1986年5月号P.45~51の「近赤外吸収色素」、「90年代機能性色素の開発と市場動向」第2章2.3項(1990年刊)CMC)あるいは特許に記載されている公知の染料が利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、ポリメチン染料、シアニン染料などの赤外線吸収染料が好ましい。

【0048】さらに、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノロン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリウム染料、英国特許434,875号記載のシアニン染料や米国特許第4,756,993号記載の染料、米国特許第4,973,572号記載のシアニン染料、特開平10-268512号記載の染料、特開平11-235883号記載のフタロシアニン化合物を挙げることができる。

【0049】また、染料として米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン染料、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物、エボリン社製エボライトIII-178、エボライトIII-130、

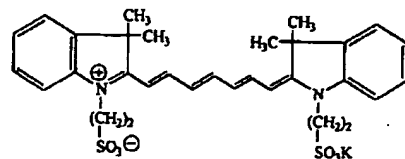
エボライトIII-125等も好ましく用いられる。これらの中で、画像記録層の親水性樹脂中などの親水性媒質中に添加するのに好ましい染料は水溶性染料で、以下に\*

\* 具体例を示す。

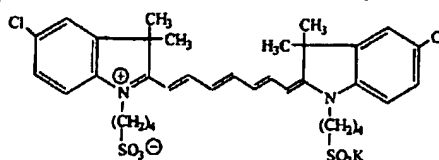
【0050】

【化1】

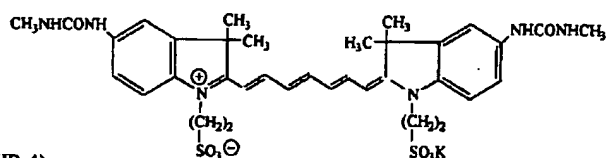
(IR-1)



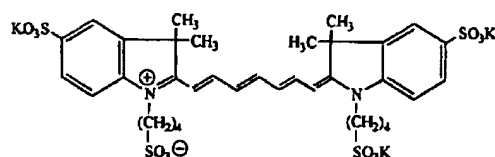
(IR-2)



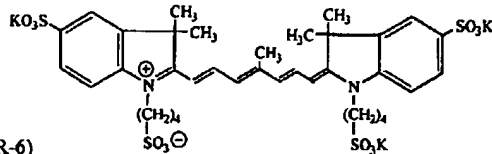
(IR-3)



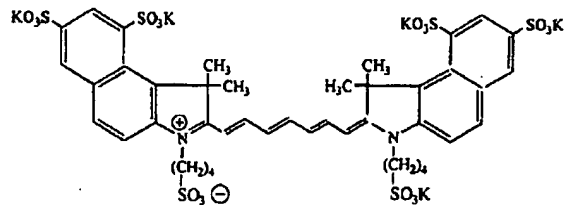
(IR-4)



(IR-5)



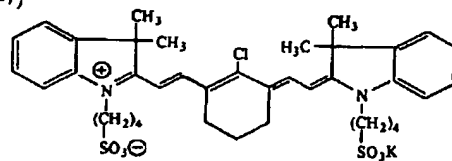
(IR-6)



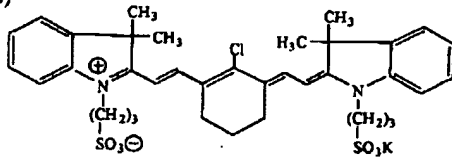
【0051】

※ ※【化2】

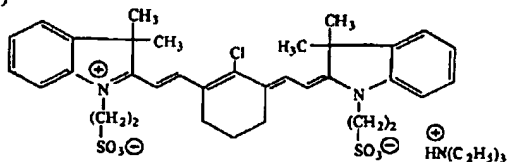
(IR-7)



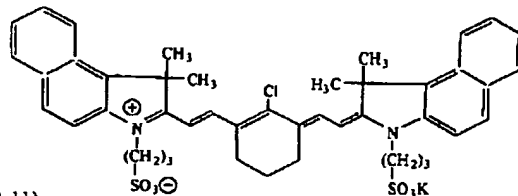
(IR-8)



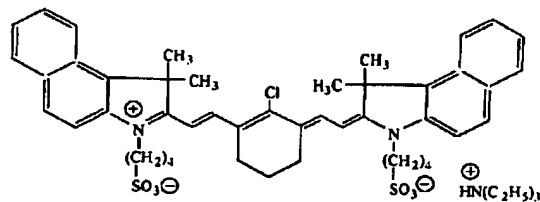
(IR-9)



(IR-10)



(IR-11)

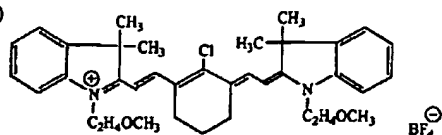


【0052】光熱変換剤を画像記録層のポリマー微粒子もしくはマイクロカプセル内包物中に添加する場合は、親油性の染料がより好ましい。具体例として以下の染料を挙げることができる。光熱変換剤をポリマー微粒子内部に取りこませる方法としては、乳化重合や分散重合な\*

\* どで微粒子を形成する段階で、これら親油性の光熱変換剤を同時に乳化させる方法など、が挙げられる。

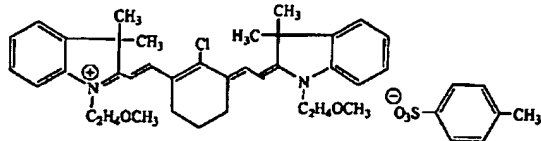
【0053】

【化3】

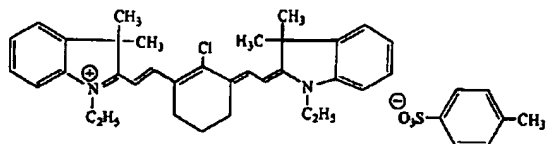
17  
(IR-21)

18

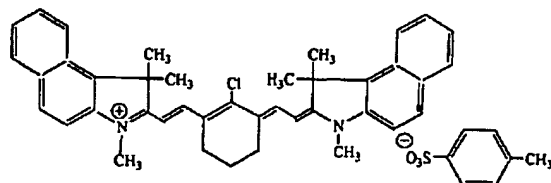
(IR-22)



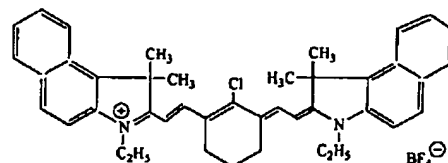
(IR-23)



(IR-24)



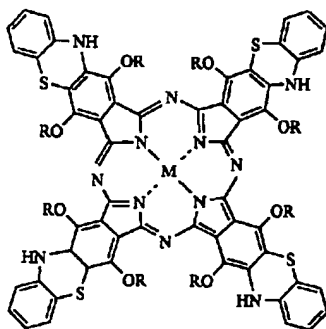
(IR-25)



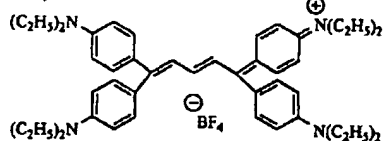
【0054】

【化4】

(IR-26) M=VO, R=i-C3H7



(IR-27)



【0055】赤外線レーザーを用いる場合の近赤外吸収剤の具体例として、色素を例に挙げる。好ましい色素は、赤外線を吸収して熱エネルギーに変換する性質をも\*

つ染料や顔料である。好ましい顔料や染料、とくに顔料としては、シアニン色素、スクワリリウム色素、メチン色素、ナフトキノ系色素、キノイミン系色素、キノジイミン系色素、キノジイミン系色素、ピリリウム塩系色素、ナフトキノ系色素、フタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素、ジチオール金属錯体色素、アントラキノ系色素、アゾ系色素、トリスアゾ系色素、ポルフィリン系顔料、モルフォリン系顔料、フタロシアニン系顔料などが挙げられる。

【0056】好ましい顔料や染料の具体例としては、コバルトグリーン(C. I. 77335), エメラルドグリーン(C. I. 77410), フタロシアニンブルー(C. I. 74100), 銅フタロシアニン(C. I. 74160), ウルトラマリン(C. I. 77007), 紺青(C. I. 77510), コバルト紫(C. I. 77360), パリオジェン赤310(C. I. 71155), パーマネントレッドBL(C. I. 71137), ベリレン赤(C. I. 71140), ローダミンレーキB(C. I. 45170:2), ヘリオボルドーBL(C. I. 14830), ライトファーストレッドトナーR(C. I. 12455), ファーストスカーレットVD, リゾールファーストスカーレットG(C. I. 12315), パーマネントブラウンFG

(C. I. 12480), インダンスレンブリリアント  
オレンジRK (C. I. 59300), 赤口黄鉛 (C.  
I. 77601), ハンザイエロー10G (C. I. 1  
1710), チタンイエロー (C. I. 77738),  
亜鉛黄 (C. I. 77955), クロムイエロー (C.  
I. 77600) などが挙げられるほか、静電記録用ト  
ナーに用いられる各種の顔料も好ましく用いることがで  
きる。

【0057】そのほか、マラカイトグリーンしゅう酸、  
キニザリン、2-( $\alpha$ -ナフチル)-5-フェニルオキ  
サゾール、オイルピンク#312、オイルグリーンB  
G、オイルブルーBOS、オイルブラックBY、オイル  
ブラックBS、オイルブラックT-505 (以上、オリ  
エント化学工業(株)製)、ペーシックフクシン、m-  
クレゾールパープル、シアノー-p-ジエチルアミノフェ  
ニルアセトアニリド、あるいは特開昭62-29324  
7号公報、特願平7-335145号公報に記載されて  
いる染料を挙げることができる。中でも、フタロシアニ  
ングリーン、フタロシアニンブルーなど銅、コバルト、  
ニッケル、鉄のフタロシアニン錯塩、3,3'-エチル  
メソエチルナフトチア(オキサ)ジカルボシアニン、  
3,3'-エチルナフトチア(オキサ)トリカルボシア  
ニンなどで代表されるジカルボシアニンやトリカルボシ  
アニン色素が好ましい。

【0058】本発明の画像記録層などには、光熱変換剤  
として金属微粒子を用いることもできる。金属微粒子と  
しては、光熱変換性で光照射によって熱融着する金属微  
粒子であればいずれの金属微粒子でもよいが、好ましい  
微粒子を構成する金属は、第8族及び第1B族から選ば  
れる金属単体又は合金の微粒子であり、更に好ましく  
は、Ag、Au、Cu、Pt、Pdの金属単体又は合金  
の微粒子である。本発明の金属微粒子は、分散安定剤を  
含む水溶液に上記の金属塩又は金属錯塩の水溶液を添加  
し、更に還元剤を添加して金属コロイドとした後、不要  
な塩を除去することによって得られる。

【0059】本発明に用いることができる分散安定剤に  
は、クエン酸、シュウ酸などのカルボン酸及びその塩、  
ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ゼラチ  
ン、アクリル樹脂などのポリマーを用いることができ  
る。本発明に用いることができる還元剤としては、FeSO  
4、SnSO<sub>4</sub>等の卑金属塩、水素化ホウ素化合物、ホルマリ  
ン、デキストリン、ブドウ糖、ロシエル塩、酒石酸、チ  
オ硫酸ナトリウム、次亜リン酸塩等がある。本発明で用  
いられる塩類除去の方法としては、限外ろ過やコロイド  
分散系にメタノール/水、又はエタノール/水を添加  
して自然沈降又は遠心沈降させて、その上澄み液を除去  
する方法がある。金属微粒子の製造には、そのほかの公  
知の方法も用いることができる。本発明に用いられる金  
属微粒子の平均径は、好ましくは1~500nm、より  
好ましくは1~100nm、特に好ましくは1~50nm

mである。その分散度は多分散でよいが、変動係数が3  
0%以下の単分散の方が好ましい。

【0060】光熱変換剤としては、そのほかに酸化第二  
鉄、四三酸化鉄、酸化第一鉄、酸化クロム、錫ドーパ酸  
化インジウム、窒化ホウ素、炭酸マンガ、そのほかの  
遷移金属元素酸化物の微粒子も用いることができる。本  
発明に用いられる金属化合物微粒子の平均径は、好まし  
くは0.01~5 $\mu$ m、より好ましくは0.1~3 $\mu$ m  
である。

【0061】印刷原板中への光熱変換剤の添加量は、吸  
収光の光熱変換によって画像記録が行なわれるに足りる  
量であるが、光熱変換剤の含まれる層、形態及び種類に  
よって異なる。一般的に光熱変換性の光の吸光度が濃度  
表示で3以上であればよく、また、疎水性化前駆体に近  
い層に添加されるほど熱拡散抵抗が少ないので、添加量  
も少ない量でよい。たとえば、光熱変換剤を画像記録層  
に添加する場合は、疎水性化前駆体の30質量%まで添  
加することができ、好ましくは1~25質量%であり、  
特に好ましくは2~20質量%である。下塗り層やオー  
バーコート層に添加する場合は、該層全固形分の5~5  
0質量%であり、好ましくは10~30質量%で用いら  
れる。この範囲内で良好な感度が得られる。また、これ  
らの光熱変換剤は、2種類以上を併用して使用すること  
もできる。

【0062】(その他の画像記録層の構成成分)本発明の  
画像記録層には、湿し水及び/又はインクによる溶出性  
や膜強度などの必要機能を損なわない範囲で、必要に応  
じて上記以外に種々の化合物を添加してもよい。例え  
ば、耐刷力を一層向上させるために多官能モノマーを画  
像記録層中に添加することができる。この多官能モノ  
ーとしては、例えばトリメチロールプロパントリアクリ  
レートプロピレングリコールジタコネートを挙げること  
ができる。

【0063】又本発明の画像記録層には、画像形成後、  
画像部と非画像部の区別をつきやすくするため、可視光  
域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用す  
ることができる。具体的には、オイルイエロー#10  
1、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、  
オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブル  
ー#603、オイルブラックBY、オイルブラックB  
S、オイルブラックT-505 (以上オリエント化学工  
業(株)製)、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバ  
イオレット(CI42555)、メチルバイオレット  
(CI42535)、エチルバイオレット、ローダミン  
B(CI145170B)、マラカイトグリーン(CI  
42000)、メチレンブルー(CI52015)等、  
および特開昭62-293247号に記載されている染  
料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔  
料、アゾ系顔料、酸化チタンなどの顔料も好適に用いる  
ことができる。添加量は、画像記録層塗布液全固形分に

対し、0.01～10質量%の割合である。

【0064】又、本発明においては、画像記録層塗布液の調製中あるいは保存中においてエチレン性不飽和化合物の不要な熱重合を阻止するために、少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩等が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の質量に対して約0.01～5質量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸やその誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で画像記録層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸やその誘導体の添加量は、画像記録層固形分の約0.1～約10質量%が好ましい。

【0065】又、本発明の画像記録層には無機微粒子を添加してもよく、無機微粒子としては、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウムなどが好適な例として挙げられ、これらは光熱変換性でなくても皮膜の強化や表面粗面化による界面接着性の強化などに用いることができる。無機微粒子の画像記録層への含有量は、画像記録層全固形分の0.5～20質量%が好ましく、より好ましくは1.0～10質量%である。上記無機微粒子は、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウムなどの親水性ゾル状粒子もしくはそれらの混合物として添加してもよい。親水性ゾル状粒子は、平均粒径が10～50nmのものが好ましく、より好ましくは10～50nmである。粒径がこの範囲内で、ポリマー微粒子や光熱変換剤の金属微粒子とも結着樹脂内に安定に分散し、画像記録層の膜強度を充分に保持し、印刷汚れを生じにくい親水性に優れた非画像部を形成できる。このような親水性ゾル状粒子は、コロイダルシリカ分散物などの市販品として容易に入手できる。

【0066】〔下塗り層〕本発明においては、画像形成層を塗布する前に、必要に応じて、例えばホウ酸亜鉛等の水溶性金属塩のような無機下塗り層、又は有機下塗り層が設けられてもかまわない。

【0067】この有機下塗り層に用いられる有機化合物としては、例えばカルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、スルホン酸基を側鎖に有する重合体及び共重合体、ポリアクリル酸、2-アミノエチルホスホン酸等のアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレ

ンジホスホン酸及びエチレンジホスホン酸等の有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸及びグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸及びグリセロホスフィン酸等の有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニン等のアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩等のヒドロキシル基を有するアミンの塩酸塩、黄色染料等から選ばれるが、二種以上混合して用いてもよい。又、この下塗り層には、前記光熱変換剤を含有させてもよい。

【0068】この有機下塗り層は次のような方法で設けることができる。すなわち、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶媒、又はそれらの混合溶剤に、上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける。上記の有機化合物の濃度0.005～10重量%の溶液を種々の方法で塗布できる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布等のいずれの方法を用いてもよい。有機下塗り層の乾燥後の被覆量は、2～200mg/m<sup>2</sup>が好ましく、より好ましくは5～100mg/m<sup>2</sup>である。

【0069】〔オーバーコート層〕本発明の平版印刷用原板は、親油性物質による画像記録層表面の汚染防止のため、画像記録層上に、必要に応じて水溶性オーバーコート層を設けることができる。本発明に使用される水溶性オーバーコート層は印刷時容易に除去できるものであり、水溶性の有機高分子化合物から選ばれた樹脂を含有する。ここで用いる水溶性の有機高分子化合物としては、塗布乾燥によってできた被膜がフィルム形成能を有するもので、具体的には、ポリ酢酸ビニル(但し加水分解率65%以上のもの)、ポリアクリル酸、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリアクリル酸共重合体、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリメタクリル酸、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリメタクリル酸共重合体、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリアクリルアミド、その共重合体、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリビニルピロリドン、その共重合体、ポリビニルメチルエーテル、ビニルメチルエーテル/無水マレイン酸共重合体、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸共重合体、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、アラビアガム、繊維素誘導体(例えば、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース等)、その変性体、ホワイテデキストリン、アルラン、酵素分解エーテル化デキストリン等を挙げることができる。また、目的に応じて、これらの樹脂を二種以上混合して用いることもできる。

【0070】また、オーバーコート層には、前記の水溶性光熱変換剤を添加しても良い。さらに、オーバーコート層には塗布の均一性を確保する目的で、水溶液塗布の場合には、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルエーテルなどの非イオン系界面活性剤を添加することができる。オーバーコート層の乾燥塗布量は、 $0.1 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ が好ましい。この範囲内で、機上現像性を損なわず、指紋付着汚れなどの親油性物質による画像記録層表面の良好な汚染防止ができる。

【0071】〔塗布〕上記した画像記録層、下塗り層及びオーバーコート層は、それぞれ各構成成分を混合し、調整された塗布液を支持体上に、従来公知の塗布方法のいずれかをを用いて塗布・乾燥し、塗布層を形成する。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

【0072】本発明に平版印刷用原板の画像記録層、下塗り層及びオーバーコート層中には、塗布性を良好化するための界面活性剤、例えば、前述した界面活性剤を添加することができる。塗布助剤としての好ましい添加量は、それぞれの層の全固形分の $0.01 \sim 1$ 質量%、さらに好ましくは $0.05 \sim 0.5$ 質量%である。また塗布、乾燥後に得られる画像記録層の塗布量(固形分)は、用途によって異なるが、一般的な平版印刷用原板についていえば $0.1 \sim 30 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.3 \sim 10 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【0073】〔支持体〕つぎに画像記録層を塗設する支持体について述べる。支持体には、寸度的に安定な板状物が用いられる。本発明に用いることができる支持体としては、紙、プラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)がラミネートされた紙、金属板(例えば、アルミニウム、亜鉛、銅、ニッケル、ステンレス鋼等)、プラスチックフィルム(例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上記の金属がラミネート又は蒸着された紙もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。

【0074】好ましい支持体は、ポリエステルフィルム、アルミニウム、又は印刷版上で腐食しにくいSUS鋼板であり、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板が好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、

ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10質量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられる支持体の厚みはおよそ $0.05 \text{ mm} \sim 0.6 \text{ mm}$ 程度、好ましくは $0.1 \text{ mm} \sim 0.4 \text{ mm}$ 、特に好ましくは $0.15 \text{ mm} \sim 0.3 \text{ mm}$ である。

【0075】アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、プラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。化学的方法としては、特開昭54-31187号公報に記載されているような鉍酸のアルミニウム塩の飽和水溶液に浸漬する方法が適している。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸などの酸を含む電解液中で交流または直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号に開示されているように混合酸を用いた電解粗面化方法も利用することができる。このような粗面化方法のうち、特に特開昭55-137993号公報に記載されているような機械的粗面化と電気化学的粗面化を組合せた粗面化方法が、感脂性画像の支持体への接着力が強いので好ましい。上記の如き方法による粗面化は、アルミニウム板の表面の中心線表面粗さ(Ra)が $0.3 \sim 1.0 \mu\text{m}$ となるような範囲で施されることが好ましい。粗面化されたアルミニウム板は必要に応じて水酸化カリウムや水酸化ナトリウムなどの水溶液を用いてアルカリエッチング処理がされ、さらに中和処理された後、所望により耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。

【0076】アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、塩酸、硝酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。陽極酸化の処理条件は、用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が $1 \sim 80$ 質量%溶液、液温は $5 \sim 70^\circ\text{C}$ 、電流密度 $5 \sim 60 \text{ A/dm}^2$ 、電圧 $1 \sim 100 \text{ V}$ 、電解時間 $10 \text{ 秒} \sim 5 \text{ 分}$ の範囲であれば適当である。形成される酸化皮膜量は、 $1.0 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ 、特に $1.5 \sim 4.0 \text{ g/m}^2$

であることが好ましい。陽極酸化皮膜の量は $1.0\text{ g/m}^2$ より少ないと耐刷性が不十分であったり、傷が付く易くなる。

【0077】これらの陽極酸化処理の内でも、とくに英国特許第1,412,768号公報に記載されている硫酸中で高電流密度で陽極酸化する方法及び米国特許第3,511,661号公報に記載されている燐酸を電解浴として陽極酸化する方法が好ましい。画像記録層との密着性を確保するためには、プラスチック支持体は塗布の前に公知の方法で帯電処理が施されてもよい。本発明に用いる支持体としてプラスチック支持体を用いる場合は、親水層を塗布して表面を親水性にしてもよい。親水層としては、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、チタン、ホウ素、ゲルマニウム、錫、ジルコニウム、鉄、バナジウム、アンチモン及び遷移金属から選択される少なくとも一つの元素の酸化物又は水酸化物のコロイドを含有する塗布液を塗布してなる親水層が好ましい。中でも、珪素の酸化物又は水酸化物のコロイドを含有する塗布液を塗布してなる親水層が好ましい。

【0078】〔製版及び印刷〕次に、この平版印刷版用原板の製版方法について説明する。この平版印刷版用原板は、熱ヘッドなどの直接熱描画手段による画像記録と、ヒートモードの像様露光による光画像記録のいずれかによって画像記録が行なわれる。ヒートモードの像様露光による光画像記録の場合は、波長 $760\sim 1200\text{ nm}$ の赤外線放射する固体レーザー又は半導体レーザー、キセノン放電灯などの高照度フラッシュ光や赤外線ランプ露光などの光熱変換型の露光を用いることができる。

【0079】画像の書き込みは、面露光方式、走査方式のいずれでもよい。前者の場合は、赤外線照射方式や、キセノン放電灯の高照度の短時間光を原板上に照射して光・熱変換によって熱を発生させる方式である。赤外線灯などの面露光光源を使用する場合には、その照度によっても好ましい露光量は変化するが、通常は、印刷用画像で変調する前の面露光強度が $0.1\sim 10\text{ J/cm}^2$ の範囲であることが好ましく、 $0.1\sim 1\text{ J/cm}^2$ の範囲であることがより好ましい。支持体が透明である場合は、支持体の裏側から支持体を通して露光することもできる。その露光時間は、 $0.01\sim 1\text{ msec}$ 、好ましくは $0.01\sim 0.1\text{ msec}$ の照射で上記の露光強度が得られるように露光強度を選択するのが好ましい。照射時間が長い場合には、熱エネルギーの生成速度と生成した熱エネルギーの拡散速度の競争関係から露光強度を増加させる必要が生じる。

【0080】後者の場合には、赤外線成分を多く含むレーザー光源を使用して、レーザービームを画像で変調して原板上を走査する方式が行われる。レーザー光源の例として、半導体レーザー、ヘリウムネオンレーザー、ヘリウムカドミウムレーザー、YAGレーザーを挙げるこ

とができる。レーザー出力が $0.1\sim 300\text{ W}$ のレーザーで照射をすることができる。また、パルスレーザーを用いる場合には、ピーク出力が $1000\text{ W}$ 、好ましくは $2000\text{ W}$ のレーザーを照射するのが好ましい。この場合の露光量は、印刷用画像で変調する前の面露光強度が $0.1\sim 10\text{ J/cm}^2$ の範囲であることが好ましく、 $0.3\sim 1\text{ J/cm}^2$ の範囲であることがより好ましい。支持体が透明である場合は、支持体の裏側から支持体を通して露光することもできる。

【0081】画像露光された本発明の平版印刷用原板は、それ以上の処理なしに印刷機に装着し、インキと湿し水を用いて通常の手順で印刷することができる。また、これらの平版印刷用原板は、日本特許2938398号に記載されているように、印刷機シリンダー上に取りつけた後に、印刷機に搭載されたレーザーにより露光し、その後に湿し水又はインキをつけて機上現像することも可能である。また、これらの平版印刷用原板は、水または適当な水溶液を現像液とする現像をした後、印刷に用いることもできる。

【0082】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

〔合成例1～6及び比較合成例〕

合成例1

＜ポリマー微粒子Aの作製＞ポリスチレン- $\alpha$ -ポリアクリル酸

ト-ブチルメタクリレート $100\text{ g}$ 、2-メルカプトエタノール $0.8\text{ g}$ 、AIBN $1.2\text{ g}$ 、THF $900\text{ g}$ を三ツ口フラスコに入れ、窒素を注入しながら $60^\circ\text{C}$ に昇温した。その後約6時間攪拌後、水/メタノール=1/1 (v/v) 混合溶媒へ反応溶液を投入し、再沈精製をおこなった。次に、このようにして得られたヒドロキシル末端ト-ブチルメタクリレートオリゴマー $80\text{ g}$ 、p-ビニルベンジルクロライド $860.8\text{ g}$ 、水酸化カリウム $316.5\text{ g}$ 、DMF $1920\text{ g}$ 、水 $1920\text{ g}$ 、テトラブチルホスホニウムブロマイド $12.5\text{ g}$ を三ツ口フラスコに入れ、 $30^\circ\text{C}$ で72時間攪拌後、ろ過を行い、ろ液を水/メタノール=1/1 (v/v) 混合溶媒へ投入し、再沈精製をおこなった。次に、このようにして得られたポリ(ト-ブチルメタクリレート)マクロモノマー $50\text{ g}$ 、スチレン $75\text{ g}$ 、AIBN $1.5\text{ g}$ 、エタノール $500\text{ g}$ を三ツ口フラスコに入れ、窒素を注入しながら $60^\circ\text{C}$ に昇温した。その後48時間攪拌後、5規定塩酸 $20\text{ ml}$ 添加しポリスチレン表面にポリアクリル酸をグラフトした水分散性ポリマー微粒子Aを作成した。このようにして得られた分散液の固形分濃度は $11.5\%$ であり、平均粒径は $0.82\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0083】合成例2

＜ポリマー微粒子Bの作製＞ポリスチレン- $\alpha$ -ポリエ

## チレングリコール

メタクリロイル末端ポリエチレングリコール（日本油脂（株）製、 $M_n=1000$ ）240g、スチレン500g、AIBN0.8g、水800ml、エタノール800mlを三ツ口フラスコに入れ、窒素を注入しながら60℃で24時間攪拌後、透析ろ過を行い未反応のモノマーを除去、精製した。このようにして得られたポリエチレングリコールをグラフトした水分散性ポリマー微粒子B分散液の固形分濃度は13.5%であり、平均粒径は0.35 $\mu\text{m}$ であった。

## 【0084】合成例3

<ポリマー微粒子Cの作製>ポリメチルアクリレート-g-ポリアクリルアミド

アクリルアミド30gをエタノール70gに溶解し、3-メルカプトプロピオン酸3.8gを加え、窒素雰囲気下60度に昇温した後、AIBN300mgを加え、60度で6時間反応させた。反応終了後、析出した白色固体を濾過した。さらにメタノールで十分洗浄し、濾過、乾燥したところ、末端カルボン酸のポリアクリルアミドを得た。末端カルボン酸ポリアクリルアミド20gをDMSO62.3gに溶解し、ハイドロキノン62.4mg、グリシジルメタクリレート6.71gを加え、窒素雰囲気下130度に昇温後、N,N-ジメチルデシルアミン504mgを加え、130度で7時間反応した。アセトンで再洗後乾燥し、メタクリロイル末端ポリアクリルアミドを得た。次に、このようにして得られたメタクリロイル末端ポリアクリルアミドマクロモノマー3g、メチルアクリレート4.5gをエタノール100g、水100gに溶解し、開始剤2,2'-アゾビス〔2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン〕110mgを水20gに溶解した溶液を、窒素雰囲気下75度で約2時間かけて滴下後、さらに75度で5.5時間反応した。このようにして、ポリメチルアクリレート表面にポリアクリルアミドをグラフトした水分散性ポリマー微粒子Cを作成した。この分散液の固形分濃度は12.2%であり、平均粒径は0.20 $\mu\text{m}$ であった。

## 【0085】合成例4

<ポリマー微粒子Dの作製>ポリメチルメタクリレート-g-ポリアクリルアセトアミド

合成例3で用いたアクリルアミドにかえて、アクリルアセトアミドを用いた以外は合成例3と同様にメタクリロイル末端ポリアクリルアセトアミドを得た。次に、このようにして得られたメタクリロイル末端ポリアクリルアセトアミドマクロモノマー3g、メチルメタクリレート4.5gをエタノール100g、水100gに溶解し、開始剤2,2'-アゾビス〔2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン〕110mgを水20gに溶解した溶液を窒素雰囲気下75度で約2時間かけて滴下後、さらに75度で5.5時間反応した。このようにして、ポリメチルメタクリレート表面にポリアクリルアセトアミ

ドをグラフトした水分散性ポリマー微粒子Dを作成した。この分散液の固形分濃度は11.8%であり、平均粒径は0.23 $\mu\text{m}$ であった。

## 【0086】合成例5

<ポリマー微粒子Eの作製>ポリメチルメタクリレート-g-PVP

合成例3で用いたアクリルアミドにかえて、1-ビニル-2-ピロリジノンを用いた以外は合成例3と同様にメタクリロイル末端ポリビニルピロリドンを得た。次に、このようにして得られたメタクリロイル末端ポリビニルピロリドンマクロモノマー3g、メチルメタクリレート4.5gをエタノール100g、水100gに溶解し、開始剤2,2'-アゾビス〔2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン〕110mgを水20gに溶解した溶液を窒素雰囲気下75度で約2時間かけて滴下後、さらに75度で5.5時間反応した。このようにして、ポリメチルメタクリレート表面にポリビニルピロリドングラフトした水分散性ポリマー微粒子Eを作成した。この分散液の固形分濃度は12.3%であり、平均粒径は0.55 $\mu\text{m}$ であった。

## 【0087】合成例6

<ポリマー微粒子Fの作製>ポリスチレン-g-ポリ(4-ビニル-N-n-ブチルピリジニウムブロマイド)

4-ビニルピリジン20g、2-メルカプトエタノール1.0g、AIBN0.3g、THF900gを三ツ口フラスコに入れ、窒素を注入しながら60℃に昇温した。その後約6時間攪拌後、エーテル溶媒へ反応溶液を投入し、再洗精製をおこない、末端水酸基のビニルピリジンオリゴマーを得た。続いて、このオリゴマーをn-ブチルブロマイドでDMF中70度24時間反応させることにより4級化し、さらに、5倍等量のビニルベンジルクロライドと、10倍等量の水酸化カリウム、触媒量のテトラブチルホスホニウムブロマイドを加え、室温で72時間反応させることにより、末端スチリルのポリ(4-ビニル-N-n-ブチルピリジニウムブロマイド)マクロモノマーを得た。上記マクロモノマー3g、スチレン7gをエタノール40g、水10gに溶解し、開始剤2,2'-アゾビス〔2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン〕1gを加えて、窒素雰囲気下60度で48時間反応した。このようにして、ポリスチレン表面に4級化ポリビニルピリジンをグラフトした水分散性ポリマー微粒子Fを作成した。この分散液の固形分濃度は10.6%であり、平均粒径は0.24 $\mu\text{m}$ であった。

## 【0088】合成例7

(比較用ポリマー微粒子)油相成分としてアリルメタクリレート/メチルメタクリレートコポリマー(共重合モル比70/30、質量平均分子量15000)6.0g、及びバイオニンA-41C0.1gを酢酸エチル

18.0gに溶解した後、水相成分のPVA205の4%水溶液36.0gに混合し、ホモジナイザーで10000rpmで10分間乳化分散させた。その後、水を24g追加し、60℃で90分間攪拌しながら、酢酸エチルを蒸発させた。得られた微粒子分散液の固形分濃度は13.5質量%であった。また平均粒径は0.2μmであった。

#### 【0089】実施例1

＜アルミニウム支持体の作製＞99.5質量%アルミニウムに、銅を0.01質量%、チタンを0.03質量%、鉄を0.3質量%、ケイ素を0.1質量%含有するJISA105のアルミニウム材の厚み0.24mm圧延板を、400メッシュのパミストン（共立産業製）の20質量%水性懸濁液と、回転ナイロンブラシ（6,10-ナイロン）とを用いてその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。次に、10質量%水酸化ナトリウム水溶液に70℃で60秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗した。更に、20質量%硝酸水溶液で中和し、水洗した。得られたアルミニウム板を1.0質量%

（画像記録層塗布液組成）

ポリマー微粒子A

下記赤外光吸収染料（1）

水

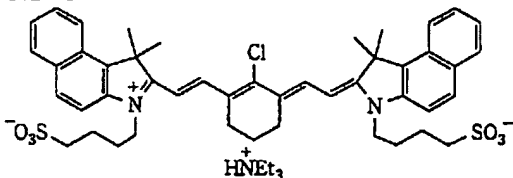
826g

5.0g

169g

#### 【0091】赤外線吸収染料（1）

##### 【化5】



【0092】＜画像形成及び印刷＞このようにして得られた機上現像可能な平版印刷版を、水冷式40W赤外線半導体レーザを搭載したクレオ社製トレンドセッター3244VFSにて、出力9W、外面ドラム回転数105rpm、版面エネルギー200mJ/cm<sup>2</sup>、解像度2400dpiの条件で露光した後、処理することなく、ハイデルベルグ社製印刷機SOR-Mのシリンダーに取付け、湿し水を供給した後、インキを供給し、さらに紙を供給して印刷を行った。全ての印刷版について問題なく機上現像ができ、20,000枚まで印刷汚れがなく、高品質な印刷物が得られた。

#### 【0093】実施例2～6

実施例1のポリマー微粒子Aをポリマー微粒子B～Fに各々変更し、実施例1と同様に平版印刷用原板を作製した。次いで、同様に画像形成、印刷評価を行った結果、全ての印刷版について問題なく機上現像ができ、20,000枚まで印刷汚れがなく、高品質な印刷物が得られた。

#### 【0094】比較例1

\*%硝酸水溶液（硝酸アルミニウム0.5質量%含有）中で、陽極時電圧12.7ボルト、陽極時電流量に対する陰極時電流量の比が0.9、陽極時電流量160クロン/dm<sup>2</sup>の条件の矩形波交番波形の電流を用いて電解粗面化処理を行った。得られた基板の表面粗さは、0.6μm（Ra表示）であった。この処理に続いて、40℃の1質量%水酸化ナトリウム水溶液中に30秒間浸漬して、エッチングした後、水洗した。次に、55℃、30質量%の硫酸水溶液中に1分間浸漬した。さらに、35℃の硫酸20質量%水溶液（アルミニウム0.8質量%含有）中で直流電流を用いて、陽極酸化皮膜質量が2.5g/dm<sup>2</sup>となるように陽極酸化処理を行った。これを水洗、乾燥して支持体を作製した。

【0090】＜画像記録層の塗設＞下記組成からなる水系塗布液を調製し、前記アルミニウム支持体上にバーコーターにて、乾燥膜質量が1.0g/m<sup>2</sup>になるように塗布を行い、次いでオープンにて60℃で2分間乾燥した。

※実施例1のポリマー微粒子Aを比較用ポリマー微粒子に変更し、実施例1と同様に平版印刷用原板を作製した。次いで、同様に画像形成、印刷評価を行った結果、機上現像が不十分で画像形成層成分が残存することによる地汚れが発生し、良好な印刷物は得られなかった。

#### 【0095】

【発明の効果】支持体上に、実質的に疎水性化前駆体粒子からなる画像記録層を設け、該疎水性化前駆体が、表面に親水性グラフト鎖を有するポリマー微粒子であって、好ましくはヒートモードの光照射によって画像が形成される本発明の平版印刷用原板は、現像処理を必要としないで熱の作用のみで製版が可能で、かつ直接に印刷機に装着して製版することも可能という簡易性と、印刷面上の印刷汚れも少ない識別性とを兼ね備えている。光熱変換剤をいずれの構成層に含ませてもよいが、画像記録層に含ませることによって、とくに発明の効果が顕著となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の典型的な平版印刷用原板及びそれを用いた製版過程を示す模式図である。

【図2】湿し水又はインキによって非画像領域の画像記録層が除去される本発明の印刷用原板による製版・印刷過程を示す模式図である。

#### 【符号の説明】

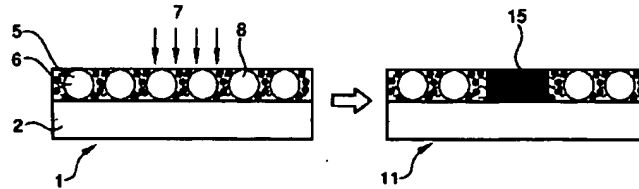
1. 平版印刷用原板
2. 支持体
4. 画像記録層

※50

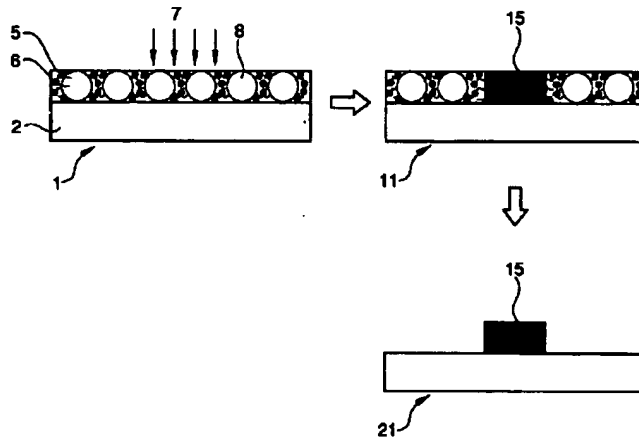
- 5. 光熱変換剤
- 6. 疎水性化前駆体
- 7. レーザー光
- 8. 親水性グラフト鎖

- 11. 印刷版
- 15. 熱融着による疎水性領域
- 21. 親水性支持体基板が露出した印刷版

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>  
G 0 3 F 7/11

識別記号

F I  
G 0 3 F 7/11

ターム(参考)

(72)発明者 山崎 純明  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フィルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA12 AA13 AB03 AC01  
AC08 AD01 AD03 BH03 CB51  
CC20 DA17  
2H096 AA00 AA07 AA08 BA16 BA20  
EA02 EA04  
2H114 AA04 AA22 AA24 BA01 BA10  
DA55 DA56 DA59 DA75 EA01  
EA02